

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS
TISZTELETI ELNÖK

ZEMPLÉN GÉZA
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV	BUGARSZKY ISTVÁN	KARLOVSZKY GEYZA
SZARVASY IMRE	VARGA JÓZSEF	SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

XXXIX. ÉVFOLYAM 1933.

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1933

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT.

XXXIX. évfolyam 1933.

TARTALOM.

	Oldal
Bicskei József és Bicskei Béla: Egy új önműködő bürettárol	181
vitéz Cholnoky László: A paprika festékeinek kolori- méteres meghatározása	82
— Verfahren zur Bestimmung des Paprika-Farbstoffes des Paprikas	86
— Frakcionált adszorpció alkalmazása természetes szerves vegyületek elkülönítésénél	138
— Die Verwendung der fraktionierten Adsorption bei der Isolierung natürlicher, organischer Verbindungen	144
Csordás István: Vasércpótló nyersanyagok vizsgálata	86
— Untersuchung minderwertiger Eisenerze	105
Csűrös Zoltán: Ujabb glükózid szintézisek	19
Grasman W: lásd Zechmeister.	
Jelentés a szakosztály üléseiről	56
Kiss Árpád: Ionreakciók kémiai kinetikája V.	162
Lányi Kálmán: lásd Weisz Rezső.	
Lengyel Béla: Az üveg szerkezete	73
— Die Struktur des Glases	81
Mauthner Nándor: Vizsgálatok a 3-methylgallussavról	49
— Untersuchungen über die 3-Methylgallussäure	53
— A benzoylchlorid behatása a dimethylpyrogallolra	57
— Über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Dimethyl- pyrogallol	59
— Az acylgyök áthelyeződése a polyoxyphenoloknál	154
— Über die Wanderung der Acylgruppe bei den Polyoxyphenolen	161
— Az acetooxyhydrochinon szintézise	182
— Die Synthese des Acetooxyhydrochinons	184
Papp Elemér: Moissan-féle vasolvadékok vizsgálata	106
— Untersuchung Moissan'scher Eisenschmelzen	122
Rotini O. T. és Snassel Ferenc: A ferrihidroxid hid- rogénperoxidbontó hatása	65
— Die Zersetzung des Wasserstoffperoxids durch die katalytische Wirkung des Ferrihydroxids	72

	Oldal
Snassel Ferenc: lásd Rotini.	
Sümegi László: Új eljárás vízben oldható egyszerű kén-	
savas-sók szulfát tartalmának meghatározására ---	180
— Eine neue Methode zur Bestimmung des Sulfat-	
gehaltes wasserlöslicher, einfacher, schwefelsaurer	
Salze ---	181
Szabó Zoltán: A réz anódikus viselkedése NaCl, KCl,	
CaCl ₂ és HCl oldatban ---	1
— Über das anodische Verhalten des Kupfers in Alkali-	
chlorid- und Salzsäurelösungen ---	19
— Diffúziós potenciál és az ionok saját aktivitási	
koefficiense ---	145
— Über das Flüssigkeitspotential und der eigene Aktivi-	
tätskoeffizient der Ionen ---	153
Tóth Géza: lásd Zechmeister.	
Urmánczy Antal: A chinhydron elektród sóhibája és a	
hidrogénion aktivitási tényezője tömény sóoldatokban	124
— Über den Salzfehler der Chinhydron-Elektrode und	
der Aktivitätskoeffizient des Wasserstoffions in	
konzentrierten Neutralsalzlösungen ---	137
— A hangyasav és az ecetsav disszociációs állandója	
tömény sóoldatokban ---	169
— Über die Dissoziationskonstante der Ameisensäure	
und Essigsäure in konzentrierten Neutralsalz-	
lösungen ---	179
Vavrinecz Gábor: A saccharóz kristálytani vizsgálata IV.	40
— Kristallographische Untersuchung der Saccharose IV.	49
— Ásványelemzések II. ---	54
— Mineralanalysen II. ---	56
Weisz Rezső: Phtalimido származékok előállítása ---	153
— Darstellung von Phtalimidoverbindungen ---	155
Zechmeister L., Grassmann W. és Tóth Géza:	
Enzimhatások specifitásának elméletéhez ---	59
— Zur Theorie der Spezifität von Enzym-Wirkungen	64
Zombory László: Merkuro-, illetőleg klorid- és bromid-	
ionok meghatározása a Fajans-féle titrálási mód-	
szer alapján ---	123
— Über die Bestimmung der Merkuro-, bzw. Bromid-	
und Chloridionen ---	124

4125

$\frac{8}{1934}$
MAGYAR

CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS
TISZTELETI ELNÖK

ZEMPLÉN GÉZA
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV BUGARSZKY ISTVÁN KARLOVSZKY GEYZA
SZARVASY IMRE VARGA JÓZSEF 'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1933. JANUÁR—ÁPRILIS

✓ XXXIX. ÉVFOLYAM. 1—4. FÜZET

BUDAPEST
KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHAZY-UTCA 16. SZ.)

1933

TARTALOM.

	Oldal
<i>Szabó Zoltán:</i> A réz anódikus viselkedése NaCl, KCl, CaCl ₂ és HCl oldatban	1
— Über das anodische Verhalten des Kupfers in Alkalichlorid- und Salzsäuerelösungen	19
<i>Csűrös Zoltán:</i> Újabb glükózid szintézisek	19
<i>Vavrinecz Gábor:</i> A szaccharóz kristálytani vizsgálata IV.	40
— Krystallographische Untersuchung der Saccharose, IV.	49
<i>Mauthner Nándor:</i> Vizsgálatok a 3-methylgallussavról.	49
— Untersuchungen über die 3-Methylgallussäure.	53
<i>Vavrinecz Gábor:</i> Ásványelemzések II.	54
— Mineralanalysen, II.	56
Jelentés a szakosztály 260., 261. és 262. üléséről	56

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

H A V I S Z A K L A P

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XXXIX. KÖTET.

1933. JANUÁR—ÁPRILIS

1—4. FÜZET.

A réz anódikus viselkedése NaCl, KCl, CaCl₂ és HCl oldatban.

Szabó Zoltán-tól.

Bevezetés.

A réz anódikus viselkedésével alkalisóoldatokban először *Lorenz*¹ foglalkozott és megállapította, hogy a feloldódott réz vegyértéke a közegtől függ. Általában kétvegyértékű alakban oldódik, de alkali-halogenid oldatában megválaszthatók a kísérleti feltételek úgy is, hogy a réz egyvegyértékű alakban megy oldatba. Ezt a jelenséget ő a cuprohidroxid, illetve cuprooxid előállítására használta fel.

A cuprooxid ipari fontossága miatt többen foglalkoztak a reakció feltételeinek részletes vizsgálatával. *Náray* és *Brummer*,² majd *Abel* és *Redlich*³ állapították meg az oldat töménységének, az áramsűrűségnek stb. a cuproréz keletkezésére való befolyását. *Moser*⁴ vizsgálta a keletkezett termék kémiai összetételét.

Náray és *Brummer* említik, hogy az áram bekapcsolásának pillanatában megfelelően nagy áramsűrűség mellett igen nagy fénytörésű oldat sülyed az anódról alá, mely amikor a lúgos résszel érintkezik, hozza létre a cuprooxidot. Kérdés, hogy a réz milyen alakban oldódik fel az anódon?

Ezen kérdés megvizsgálásának céljából egy előzetes kísérletnél úgy jártam el, hogy az anód és katód terét egymástól diafragmával elválasztottam. Ekkor az anódtérben keletkező cuprovegyületet a katódtérben keletkező lúg nem bonthatta el. Azonban ha az anódfolyadék egy részletét lúggal elegyítettem, akkor bőségesen vált le cuprohidroxid. A keletkezett cuprovegyület híg kénsavas közegben permanganátot fogyaszt. A fogyott permanganát mennyisége arányos az áthaladt áram mennyiségével. Mértem az anódnak az oldattal szemben felvett potenciálját és azt találtam, hogy ez az elektrolízis folyamán a cuprokoncentráció növekedésével pozitívabb lesz.

Miután a cuprosók vízben csak igen kis mértékben oldódnak, a keletkezett cuprovegyület csak valami komplex alakjában lehet jelen. Ezek vízben sokkal jobban oldódnak, mint az egyszerű sók. A réz

¹ R. Lorenz: Zts. f. anorg. Chem. **12**, 436. 1896.

² Náray-Szabó—Brummer: Magy. Chem. Folyóirat.

³ E. Abel és O. Redlich: Zts. f. Elektrochem. **34**, 323. 1928.

⁴ L. Moser: Zts. f. anorg. Chem. **105**, 112. 1919.

anódikus oldódása közben lejátszódó jelenségek és a keletkező komplex vegyület kimutatása és meghatározása képezte vizsgálataim tárgyát.

Keletkezésének körülményei folytán a komplex vegyület csak az alkaliclorid és az anódon keletkező cuprochlorid vegyülete lehet.

A káliumchlorid és cuprochlorid között fennálló egyensúllyal többen foglalkoztak. Először *Bodlaender* és *Storbeck*¹ vizsgálták meg a cuprochlorid oldhatóságát különböző rézsók és a káliumchlorid oldatában. Méréseikből kiderült a Cu/Cu^{+} ionok egyensúlya, másrészt a káliumchlorid és cuprochlorid között fennálló egyensúly is. Meghatározásaik azonban nagyon kezdetlegesek. Az oldhatóságból, valamint a $\text{Cu} \mid \text{CuCl} \mid \text{KCl} \mid \text{CuCl} \mid \text{KCl} \mid \text{Cu}$ koncentrációs elemén végzett mérések-

ből arra következtetnek, hogy hígabb káliumchlorid oldatnál KCuCl_2 , töményebb oldatoknál pedig K_2CuCl_3 összetételű komplex alakul ki. Ezek a sók már régebben is ismeretesek *Mitscherlich*,² *Wells* és *Hurlburt*³ preparatív vizsgálataiból.

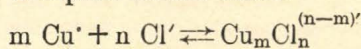
Miután *Bodlaender* és *Storbeck* részletesebb méréseket a komplex egyensúlyára vonatkozóan nem végeztek, ezért sem az egyensúlyi állandót, sem a komplex oldat sajátosságait nem derítették ki. Hasonló vizsgálatokkal foglalkozott *E. Abel* is.

Részletesebb kutatás tárgyává a káliumcuprochloridkomplexet *Brönsted*⁴ tette 1912-ben. Ő a káliumchlorid, cuprochlorid és vízből álló háromfázisú rendszer egyensúlyát vizsgálta, mikor is kiderült, hogy a káliumchlorid és cuprochlorid által alkotott komplex vegyület összetétele K_2CuCl_3 . *Brönsted* mérte a réznek részint a komplex, részint a tiszta cuprosóval szemben mutatott potenciálját és ebből számította ki a komplex képződési hőjét.

A káliumchlorid és cuprochlorid között fennálló egyensúly vizsgálatára igen alkalmas az előzetes kísérletemben megállapított eljárás. Itt ugyanis a réz mindjárt komplex alakban megy oldatba. Megfelelő árammennyiség átbocsátásával tetszésszerűnti komplex koncentrációt lehet elérni.

A komplex vizsgálata a következő elgondolások alapján lehetséges:

A keletkező Cu^{+} ion m molekulája a jelenlevő klóriónok egy bizonyos n számával komplex aniónt alkot.



Ezen folyamat egyensúlyi állandója

$$\frac{[\text{Cu}^{+}]^m [\text{Cl}^{-}]^n}{[\text{Cu}_m \text{Cl}_n^{(n-m)^{-}}]} = K$$

A képletben szereplő mennyiségeket meghatározva, a K kiszámítható.

Állandó klóraktivitást feltételezve, a

$$\frac{[\text{Cu}^{+}]^m}{[\text{Cu}_m \text{Cl}_n^{(n-m)^{-}}]}$$

¹ Bodlaender és Storbeck: Zts. f. anorg. Chem. **31**, 1. 1902.

² Mitscherlich: Ann. Chim. Phys. **73**, 384.

³ Wells és Hurlburt: Zts. f. anorg. Chem. **10**, 157. 1895.

⁴ Brönsted: Zts. f. phys. Chem. **80**, 206. 1913.

viszony vizsgálata megadja az m értékét, vagyis az egy komplexiósban szereplő cuproatomok számát.

Különböző klórkonzentrációknál végzett kísérletekből pedig az n értéke derül ki.

A kísérleti berendezés leírása.

Tudvalevő, hogy a komplex cuprovegyületek a levegő oxigénjének hatására gyorsan oxidálódnak. Ezért a vegyületeket zárt térben állítottam elő elektrolízissel és az összes méréseket is zárt térben végeztem. Az anód- és katódteret egymástól el kell választani és a hőfokot is állandóan kell tartani.

A komplexképződés egy bizonyos áramsűrűség alatt nem teljes. Hogy tiszta cuprovegyületet kapjak, az áramsűrűséget 4–8 amp/dm² értékek közt tartottam; az áthaladó áram 1–2 amp erősségű volt. Ilyen áramviszonyok esetén erős keverésről és megfelelő hűtésről kellett gondoskodni. A keverést egy motorikus eljárással való próbálkozás után hidrogén átáramoltatásával oldottam meg. A hidrogén a készülék alján elhelyezett *Schott*-féle jénai üvegszűrőből finom buborékokban, percenként 0,5–1 liter sebességgel áramlott át a folyadékon és egyúttal az oldatban esetleg oldott oxigén elűzésére és távoltartására is szolgált. Hűtés végett a reakcióedényt üvegköpennyel vettem körül, amelyen vízvezetéki víz áramlott át. Ennek hőfoka Szegeden igen állandóan $23,0 \pm 0,2^\circ$; így az elektrolit hőfoka is e határok közt maradt, amit egyébként hőmérővel állandóan ellenőriztem.

Az áram bevezetésére szolgáló anódot kereskedésben kapható elektrolitréz-lemezből vágtam ki kb. 4×6 cm nagyságban, azután vastag rézdrótra erősítettem, mely egyúttal a dugón való átvezetésre is szolgált. Kísérlet előtt az anódot sósavval lemostam, vízzel való bőséges öblítés után alkoholban megfürösztve gyorsan megszáritottam. Így mindig oxidmentes, szép hűsvörös színű maradt az anód felülete.

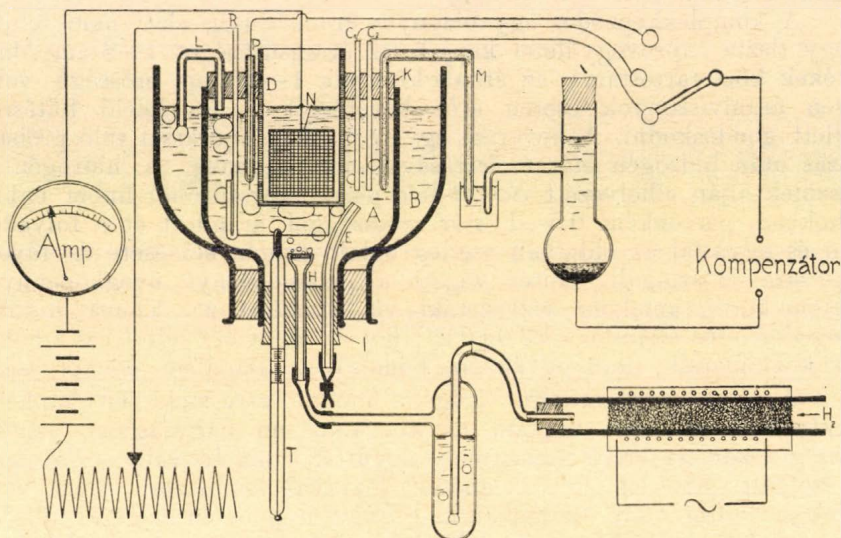
Az anód- és katódtér elválasztására hengeres agyagdiafragma szolgált, melyben egy 4×4 cm nagyságú platinaháló katód volt elhelyezve. Az agyaghengert kísérlet után 24 óráig folyó vízvezetéki vízzel mostam, a felületen lecsapódott cuprooxidot sósavval oldottam le. Mikor már nem vált ki több cuprooxid a vízvezetéki víz hatására, a diafragmát újabb 24 óráig desztillált vízben tartottam és végül levegőn megszáritottam. Így a használt diafragmát sikerült teljesen kitisztítani.

Kísérleteimnél mértem a cuprokomplex-tartalmú oldat potenciálját rézelektróddal szemben és egyszersmind meghatároztam az oldat összetételét. Ebből a célból az edény alján egy gumicsővel és szorítóval ellátott üvegcső nyúlt ki, melyre egy pipettát ráhúzva, az oldatból részleteket bocsáthattam le.

A potenciálméréshez több elektródot használtam, melyek a reakcióedény felső, paraffinozott bükkfadugóján át nyúltak be a cuprokomplex oldatába. Egy rézelektrodot a kísérlet előtt *Oettl*-féle rézoldatból friss elektrolites réteggel vontam be, a másikat pedig kiizzítva metanollal redukáltam, minthogy *Luther* szerint ilyen elektródon kevésbé lép fel kémiai polarizáció. A rézelektrodok kezdetben

mutattak ugyan 1—2 millivolt eltérést, ez azonban a kísérlet folyamán már az első méréseknél eltűnt és a potenciálok ezután már $\frac{1}{2}$ millivolt-ra egyeztek. Használtam még egy platinaelektrodot is, mely üvegcsőbe forrasztott vékony platinadrót volt.

Magát a potenciálmérést hitelesített *Otto Wolf*-féle elrendezésű *Feussner*-kompenzátorral végeztem, ami igen gyors és pontos meghatározást tesz lehetővé. A kompenzátoron pontosan 0.1 milliampère áramot állítottam be, ezt egy, a Physikalisch-Technisches Reichsanstalt által hitelesített *Weston*-normálemmel ellenőriztem. A használt akkumulátor 36 ampère órás volt. Nullműszerül *Zeiss*-féle Schleifengalvanométer szolgált mikroszkópos leolvasással és függő hurokkal.



1. rajz.

Ezzel a berendezéssel 0.04 millivoltig mérhetünk elektródpotenciált; természetesen a kísérleti hiba ennél sokkal nagyobb, kb. 0.2 millivolt-ra tehető.

Az elektródpotenciálokat n/1 kalomel elektróddal szemben mértem. Összeköttetésül az oldat és a kalomelelektrod közt a *Michaelis-Fujita*-féle telített káliumkloridos agar-agargélt használtam U alakú csőbe helyezve, melynek egyik szára a reakcióterbe, a másik pedig telített káliumklorid oldatába merült. Utóbbiba helyeztem a kalomelelektrod kivezető csövét is.

Az összeállított készülék vázlatát az 1. rajz mutatja. A és B edények lerepesztett fenekű és lecsiszolt nagy porüvegekből készültek, melyeket gumigyűrűkkel egymáshoz erősítettem és bakelit lakkal ragasztottam össze. Kísérlet előtt az összeállítás a következő módon történt: A próbavételre szolgáló E cső, T hőmérő és H hidrogénbevezető üvegcső az I dugón mennek át, melyet az A reakcióedény alsó nyílásába erősen beleszorítottam. Ezután az előkészített C_1 és C_2 rézelektrodokat, a P platinaelektrodot és az R rézanódot a K gyűrű-

alakú fadugóba illesztettem. Ugyancsak a *K* dugó középső nyílásába került gumigyűrűvel megerősítve a *D* diafragma is. Az így felszerelt fagyűrűn minden átvezetést paraffinnal tömítettem, majd a reakcióedény felső nyílásába elhelyezve, széleit paraffinnal ragasztottam le. Most behelyeztem még az *M* agar-agaros csövet és a hidrogén kivezetésére szolgáló kis *L* könyökcövet, melynek külső vége a *B* edényben levő hűtővíz szintje alá merült. Az *N* platinaháló katód a diafragmába került.

Magát a hűtőköpennyel ellátott reakcióedényt egy *Bunsen*-állvány karikájára helyeztem. A segédelektrodákat átkapcsolók útján kötöttem össze a kompenzátorral. Az elektrolizáló áramkörben akkumulátortelep, szabályozható ellenállás és ampèremérő volt bekapcsolva. A keverésre szolgáló hidrogént bombából vettem és a benne levő oxigénnyomokat, valamint egyéb szennyezéseket nehezen olvadó üvegcsőbe helyeztem és elektromos kályhával izzított rézdrótforgáccsal távolítottam el, utána még tömény nátronlúgon vezettem át a gázt.

A kísérletek menete.

Az összeállított készülékkel a kísérleteket a következőképen végeztem:

A hűtővizet megindítva megnyitottam a hidrogénszelepet és lassan izzásba hoztam a rézkályhát. Majd a készülék alsó nyílásán a kísérleti oldatot tölcseren át beöntöttem. Körülbelül $\frac{1}{2}$ —1 órai hidrogénátáramoltatás után, mikor az oldat már biztosan nem tartalmazott oxigént és a segédelektrodok potenciálja is többé-kevésbé állandó értéket vett fel, levettem egy próbát (1·8 cm³), mely a koncentráció meghatározásoknál kontrollképen szolgált. Ekkor bekapcsoltam az áramot és erősségét megfelelően beállítottam. Egy-két perc múlva az elektrolízist megszakítva, megmértem a potenciálokat, majd próbákat vettem le a kation, klorid és a cuprokoncentráció meghatározására. Ezután a potenciálméréseket újra ellenőriztem és az áramot bekapcsolva, az elektrolízist tovább folytattam. Rövid idő múlva az áramot megszakítva, új potenciálméréseket és új cuproréz meghatározásokat végeztem. Mikor a készülékben az oldat a próbavételek következtében részben elfogyott, új oldatot töltöttem fel az *E* csövön át. A feltöltés előtti és utáni méréseknél mindig vettem nemcsak a cuproréz, hanem a kation és a klorid meghatározásához is próbákat. Egyébként ez utóbbiak mennyiségét az egy feltöltéshez tartozó kezdeti és végértékekből interpoláltam.

A diafragmába ugyanazt az oldatot öntöttem és ezt sósavval savanyítottam meg. Kísérlet alatt a diafragmafolyadék reakcióját egy üvegboton kivett cseppen többször észleltem és ügyeltem, hogy savanyú maradjon, mert esetleg a hidroxiliónok a porózus falon az anód felé vándorolva, a kísérleti tér oldatába jutva, a komplexet elbontották volna és cuprohidroxid vált volna le.

A kísérletet addig folytattam, míg az oldat szintelen maradt. Ha higabb oldatoknál kékülés, töményebb oldatoknál barnulás lépett fel, akkor a kísérletet befejeztem, mert ekkor már nem az egyenletben leírt egyszerű viszonyok állanak fenn és a *K* állandósága is meg-

szűnik. Ennek a határa természetesen különböző koncentrációjú oldatoknál különböző. Higabb oldatoknál ez a határ ott van, ahol a cuproréz molkkoncentrációja az alkaliklorid molkkoncentrációjának kb. 4—8 % -át éri el. Töményebb oldatnál azonban 12—16 % is lehet a cuprorézalkaliklorid koncentrációviszony. Későbbi tárgyalásaink folyamán kiderül, hogy a kísérlet végét a cupriionok túlsúlyra jutása okozza.

Elemzési módszerek.

Az egyensúlyi képletben szereplő alkotórészek meghatározására részint az analitikai irodalomban ismert módszereket alkalmaztam, részint pedig új eljárásokat dolgoztam ki.

A keletkezett cuproréz mérésére, mely a képlet nevezőjében szereplő komplexkoncentrációval vehető egyenlőnek, az irodalomból ismeretes a ferrisulfátos eljárás. Ezt azonban körülményessége miatt nem alkalmaztam. Eljárásom alapja az, hogy a cuproréz, ha komplex alakban van jelen, gyengén savanyú közegben permanganáttal simán titrálható. Ezen módszer ellen *Bodlaender* és *Storbeck*¹ *Luther* egy régebbi munkájára hivatkozva azt az ellenvetést teszik, hogy a cuproréznek a permanganáttal való oxidációja olyan lassú, hogy közben a jelenlevő sósav is eltünteti az oldat piros színét és így nem lehet tudni, hogy meddig fogyasztott permanganátot a cuproréz és meddig a sósav. Ez az ellenvetés kísérleteim alapján azonban nem áll fenn. A fogyasztott permanganátoldatnak a cuprokoncentrációval való arányosságát kétféleképpen is ellenőriztem.

Tömény KCl oldatba anódul rézlemez kapcsoltam, diafragmával elválasztottam tőle a katódteret. Az áthaladt árammennyiséget rézcoulométerrel mértem. A kísérlet végén a titrálással talált réz fele a coulométer katódjának a súlyszaporulatával jól egyezett. (A coulométerben két-, a titrálásnál egy-vegyértékű rézionok szerepelnek.)

A másik eljárás abban állott, hogy 25 % -os KCl oldatban végzett kísérletnél a kivett részletekben megtitráltam permanganáttal a cuproréz mennyiségét, egy másik próbában pedig az oldatban lévő rezet cupriionná alakítva elektrolitesen meghatároztam. A kétféle úton kapott réz egymással jól egyezett.

Ha az alkalikloridos cuprooldat 2 cm³-ét, mely igen tömény is lehet a kloridionra nézve, 50 cm³ víz és 5 cm³ 20 % -os kénsav elegyében megtitráljuk, a titrálás végén fellépő gyenge piros színeződés még 12 óra múlva sem tűnik el. Tehát a sósav oxidációja nem okozhat semmi hibát. *Bodlaender* és *Storbeck* állítása azon a megfigyelésen alapulhat, hogy a titrálás kezdetén tényleg lassabban oxidálódik a cuproréz és ekkor megtörténhetik, hogy a már erősen piros oldat hirtelen elszíntelenedik. Ennek oka az, hogy a manganoionok nagy mértékben katalizálják a cuproréz permanganátos oxidációját. A titrálás elején észlelhető lassú elszíntelenedés nem lépett fel, ha az oldathoz már eredetileg is tettünk kevés manganosót.

Kísérleteim folyamán a meghatározást aképen végeztem, hogy a vizsgálandó oldatot a pipettából egy 100 cm³-es lombikba bocsátottam, melyben 50 cm³ víz és 5 cm³ 20 % -os kénsav elegye volt.

¹ loc. cit.

A pipetta végét a folyadékfelszín alá mártva a komplex oldal nem érintkezett a levegővel és így nem oxidálódhatott. Az oldat lebocsátása után a lombik tartalmát azonnal megtitráltam. A titrálás végét, amikor még kevés réz volt az oldatban gyenge rózsaszín, több réz esetén pedig a halványzöldből a halványibolyába történő átmenet jelezte. Igen magas cuprokoncentrációknál a savanyú oldatban a cuproklorid fehér csapadék alakjában leválik. Ez azonban nem befolyásolja gyors munka esetén az eredményt.

A kloridionkoncentrációt ezüstklorid alakjában határoztam meg. A lemért 0.90 cm³ részletet 100 cm³ vízben oldottam, 5 cm³ n/1 salétromsavval elegyítettem. Amennyiben a jelenlevő cuproklorid nem oxidálódott volna el teljesen, a poharat enyhén megmelegítettem. A továbbiakban követtem *Winkler* előírását. A csapadékot 3 órán át 130° C-on szárítottam.

Meghatároztam a kationok mennyiségét is.

Sósavas kísérleteimnél a hidrogénionkoncentrációt az oldat egy kivett részletében n/5 lúggal titráltam, metylvörös indikátor jelenlétében.

A kalium és natrium mennyiségét gravimetriásan határoztam meg. Az oldat egy lemért részletéből a rezet eltávolítottam és az elegyet szárazra párolva, mértem. A réz eltávolítása elektrolízis segítségével történt. A réz leghasználatosabb elektrolitikus leválasztása a kénsavas közegből való leválasztás. Miután azonban az alkaliák szulfátos meghatározása a főlös kénsav elűzése miatt igen körülményes és feltétlenül platinaedényt kíván, a sorozatos meghatározásoknál nem alkalmazhattam. Ezért a mérést kloridalakban végeztem. Az irodalomban nem találtam említést a réz megbízható elektroanalitikai leválasztására, ha az kloridalakban van jelen. Itt csak arra volt szükség, hogy a rezet az oldatból alkálilkloridvesztés nélkül kvantitatíve eltávolítsuk.

Kísérleteket végeztem arra vonatkozólag, hogy milyen körülményektől függ a réz kvantitatív leválasztása sósavas oldatból. Azt találtam, hogy ha a réz mennyisége egy bizonyos határon alul van, akkor a sósavval kb. 0.1 normalitásig megsavanyított oldatból magasabb hőmérsékleten a réz kb. 40 mg-ig 50 cm³ oldatban erősen tapadó fényes réteg alakjában válik le a platinahálóra. Nagyobb rézkoncentráció esetén a leválás szivacsos és nem tapad jól. Ekkor úgy jártam el, hogy nagy áramsűrűséggel a rezet szivacsos alakban választottam le, majd a katódhálót kiemelve, felületéről az oldatot fecskendőpalackkal a pohárba visszamostam. Ekkor apró rézrészecskék váltak le. A platinahálót salétromsavval kezeltem és a friss hálót visszatettem az oldatba. A háló alkalmas mozgatásával a folyadékban lévő rézrészecskéket a hálóra gyűjtöttem. Áram nélkül ezek a platinahálóval érintkezve hamarosan feloldódtak és ekkor a már igen csekély mennyiségű rezet gyorsan leválasztottam.

Az elektrolízis befejezése után az oldatot vízfürdőn szárazra pároltam, majd 1–2 órán át 130° C-on tartottam, végül azbesztes dróthálón Bunsen-láng felett kb. 400 C°-ra hevítettem. A poharat CaCl₂-os exsiccátorban való lehűlés után mértem.

Az ellenőrző kísérleteknél a lemerített alkalikloridoldathoz különböző mennyiségű cuprikloridot tettem és a fent vázolt módon jártam el. A talált alkaliklorid a számítottal jól egyezett. A beszáradt sötömben a rézet sem ammóniával, sem kaliumferrocianiddal nem lehet kimutatni.

A cuproaktivitást abból a potenciálból számítottam, melyet a rézelektrodok az oldattal szemben felvettek. Az összes méréseknél a kalomelektrod képezte a pozitív sarkot. NaCl és KCl oldatok esetében a diffúziós potenciál, mint az a *Henderson*¹ képlet alapján számítható, a mérési hibák határain belül esik, ezért nem vettem számításba. A kalomelektrod normálpotenciáljánál +282 mV, a réz/cupro normálpotenciálnál pedig +522 mV irodalmi értéket használtam fel.

A kísérleti eredmények összefoglalása.

Kísérleteket végeztem KCl, NaCl, CaCl_2 és HCl oldatokban. Ezen oldatok hígításának alsó határát az a körülmény szabta meg, hogy bennük a réz anódikusan még egyvegyértékű alakjában oldódjék. Ez a határ, mint egy alábbi elméleti megfontolásból is kiderül, a NaCl és KCl esetén az egyszer moláris oldat, sósav és CaCl_2 esetén pedig a másfélszer moláris oldat. Hígabb oldatokban a réz túlnyomó részben kétvegyértékű alakjában oldódik anódikusan.

A következő koncentrációkat használtam:

NaCl	5.2 mol (telített)
	3.8 "
	2.5 "
	1.7 "
KCl	4.0 mol (telített)
	2.6 "
	2.0 "
	1.3 "
HCl	6.2 mol
	4.5 "
	3.1 "
	1.7 "
CaCl_2	8.2 mol
	4.9 "
	1.7 "

Minden koncentrációnál 2—3 párhuzamos kísérletet végeztem úgy, hogy az összes mérési adatok száma mintegy kétezeret tesz ki.

Az áram bekapcsolása után azonnal megindul az anódról a nagy fajsúlyú és nagy fénytörésű oldat lesülyedése. Az anód felülete eközben teljesen tiszta marad. Minthogy a cuproklorid vízben nehezen oldódik, a réz csak komplex alakban mehet oldatba. Tömény alkali-kloridoldatban könnyebben megy a komplex képződés, melyet a nagyobb áramsűrűség is elősegít. NaCl, KCl és CaCl_2 esetében 3—6

¹ P. Henderson: Zts. f. phys. Chem. 59, 118, 1907.

I. Táblázat.

A KCl-dal végzett kísérletek eredményei.

Sor-szám	EME. mV.	[Cu'] 10 ⁻¹⁰	Összes cupro- rézkoncentr. m/l	Cl' m/l	Cl' Akt. koeff.	[Cl'] ³	[Cu'] CuCl ₂ '' 10 ⁻⁷
1. kísérlet. Telített KCl.							
1.	337.4	1.474	0.0091	4.051	0.582		0.162
2.	316.0	3.441	0.0134	4.056			0.257
3.	298.4	6.820	0.0187	4.061		13.3	0.365
4.	284.0	11.80	0.0245	4.070		13.4	(0.482)
5.	278.0	15.00	0.0422	4.056		13.2	0.356
6.	264.4	26.92	0.0851	4.074		13.4	0.316
7.	253.0	40.00	0.1305	4.100			0.306
8.	244.0	56.90	0.1930	4.144			0.294
9.	233.0	87.10	0.2740	4.178			0.318
10.	225.0	119.2	0.3648	4.235	0.582		0.327
2. kísérlet. Telített KCl.							
1.	340.0	1.310	0.0084	3.978	0.582		0.171
2.	311.0	4.082	0.0144	3.962			0.284
3.	300.0	6.820	0.0192	3.957		12.2	0.355
4.	287.0	10.50	0.0278	3.942		12.1	0.378
5.	274.0	17.41	0.0442	4.000		12.7	0.395
6.	266.0	23.84	0.0678	4.016		12.8	0.352
7.	259.0	31.44	0.0975	4.037			0.323
8.	248.0	48.50	0.1490	4.080			0.326
9.	230.2	98.40	0.2914	4.165			0.338
10.	220.4	145.0	0.3961	4.217	0.582		0.366
3. kísérlet. 20 %-os KCl.							
1.	302.0	5.830	0.0095	2.643	0.575		0.614
2.	280.2	13.81	0.0145	2.644			0.955
3.	264.0	26.92	0.0195	2.645		3.53	1.380
4.	250.0	44.78	0.0224	2.646		3.53	2.00
5.	234.6	80.72	0.0435	2.660		3.59	1.85
6.	222.0	134.9	0.0815	2.684		3.70	1.65
7.	210.0	215.2	0.1400	2.727			1.54
8.	199.0	331.0	0.2116	2.784			1.56
9.	183.8	490.8	0.2900	2.826			1.69
10.	176.6	819.0	0.4400	3.010	0.575		1.86
4. kísérlet. 20 %-os KCl.							
1.	288.2	10.11	0.0126	2.661	0.575		0.803
2.	278.0	14.33	0.0158	2.663			0.988
3.	264.0	26.92	0.0214	2.666		3.59	1.25
4.	249.4	46.52	0.0265	2.670		3.63	1.76
5.	236.0	77.65	0.0467	2.686		3.69	1.66
6.	224.4	124.3	0.0795	2.704		3.75	1.57
7.	212.0	199.5	0.1294	2.728			1.54
8.	197.4	358.7	0.2200	2.780			1.63
9.	188.0	510.0	0.3030	2.830	0.575		1.68

Sor-szám	EME. mV.	[Cu'] 10 ⁻¹⁰	Összes cupro- rézkoncentr. m/l	Cl' m/l	Cl' Akt. koeff.	[Cl'] ³	$\frac{[Cu']}{CuCl_2''}$ 10 ⁻⁷
5. kísérlet. 15 0/0-os KCl.							
1.	271.0	19.60	0.0113	1.992	0.575		1.74
2.	248.0	48.50	0.0170	1.994			2.85
3.	237.4	74.75	0.0195	1.995		1.52	3.83
4.	229.0	102.0	0.0240	1.998		1.52	4.25
5.	220.8	139.7	0.0290	1.999		1.52	4.81
6.	212.0	199.5	0.0428	2.004		1.53	4.66
7.	200.0	318.1	0.0631	2.020			5.03
8.	190.2	472.0	0.1000	2.043			4.73
9.	178.0	755.0	0.1645	2.088	0.575		4.59
6. kísérlet. 15 0/0-os KCl.							
1.	285.6	10.90	0.0076	2.082	0.575		2.14
2.	256.0	35.40	0.0139	2.084			2.54
3.	243.0	59.10	0.0189	2.090		1.74	3.12
4.	234.0	83.00	0.0220	2.094		1.75	4.39
5.	224.0	124.3	0.0284	2.098		1.76	4.38
6.	214.0	183.5	0.0445	2.112		1.79	4.12
7.	204.0	272.0	0.0656	2.132			4.14
8.	195.0	388.0	0.1010	2.178			3.82
9.	186.0	510.0	0.1368	2.208			3.73
10.	180.4	700.0	0.1830	2.230			3.82
11.	167.4	1162.0	0.2748	2.276	0.575		4.22
7. kísérlet. 10 0/0-os KCl.							
1.	258.0	41.40	0.0063	1.345	0.588		6.56
2.	227.6	115.0	0.0120	1.350	0.588		9.59
3.	218.2	157.3	0.0164	1.353	0.588	0.51	9.60
4.	208.4	232.6	0.0177	1.357	0.588	0.51	13.10
5.	201.4	307.5	0.0202	1.367	0.588	0.51	15.2
6.	188.2	510.0	0.0265	1.370	0.588	0.51	19.2
7.	178.0	755.0	0.0332	1.392	0.586		22.7
8.	164.6	1258	0.0681	1.412	0.585		18.4
9.	152.0	2092	0.0960	1.428	0.585		21.8
8. kísérlet. 10 0/0-os KCl.							
1.	250.0	44.60	0.0088	1.355	0.588		5.05
2.	223.0	129.0	0.0145	1.371	0.588		8.90
3.	213.4	183.5	0.0176	1.380	0.587	0.53	10.4
4.	204.0	272.0	0.0214	1.390	0.586	0.54	12.7
5.	199.0	331.0	0.0221	1.401	0.586	0.55	14.9
6.	180.0	700.0	0.0322	1.394	0.586	0.55	21.7
7.	164.0	1307	0.0625	1.423	0.585		20.7

ampère pro dm² áramsűrűséget alkalmaztam. Sósavnál nagyobb áramsűrűségre, mintegy 8–10 amp/dm²-re volt szükség, mert kisebb áramsűrűség mellett a réz cuprión alakjában oldódott. Ugyanez a jelenség

tapasztalható általában hígabb oldatoknál. Nagyobb áramsűrűség nemcsak a réznek cuproalakban való oldódását segíti elő, hanem az esetleg jelenlevő cupriionok is redukálódnak. Sósavas kísérleteimnél többször tapasztaltam, hogy a sósavban oldott oxigén hatására kevés réz még az áram bekapcsolása előtt oldódott cupriklorid alakjában, mely az oldatot halványkék árnyalatúvá teszi. Azonban már egy pernyi elektrolízis elegendő arra, hogy a kékes szín eltűnjék és tisztán csak a cuproion határozza meg a rézelektrod potenciálját.

A permanganátfogyasztás az áthaladt árammennyiséggel arányosan nő. Mint láttuk, a komplex koncentrációja meghatározható a permanganátfogyasztásból. Ez a koncentráció kísérleteimnél 0.01 mol-tól 0.8 molig változott literenként. Cuprokloridból csak 0.001 mol/l-es oldat készíthető, oldékonyági szorzata pedig $1.02 \cdot 10^{-6}$ lévén, alkalikloridoldatban még kisebb lenne a cuproion koncentrációja, a cuproréz tehát csak komplex alakban lehet az oldatban.

Az elektromos áram áthaladása nélkül a diafragmán pár óra alatt számbavehető diffúzió nem történt. Az elektrolízis folyamán természetesen az anódtérben csökkent a kationok koncentrációja, mert az elvándorolt alkali vagy más kation helyébe nem léphet cuproion, mert ez azonnal komplex aniónt képez. Ugyanakkor az összes klór mennyisége az anódtérben növekedik, ami persze nem jelenti a klórkoncentráció növekedését, mert a klórból több atom alkot a cuproionnal egy komplex aniónt. Az összes klórkoncentráció egyenlő az alkáli-, illetve a hidrogénionkoncentráció és a cuprokoncentráció összegével.

Az elektródpotenciál adott koncentrációjú komplex oldatnál hosszú ideig állandó marad, tehát a komplex oldat egyensúlyban van. Az elektródpotenciál a feloldódott réz mennyiségétől függ. Adott klórión koncentráció esetén a Cu²⁺ ionok aktivitása a cuprokomplex koncentrációjával, a c -vel úgy változik hogy a Nernst-féle elektródfüggvény érvényes:

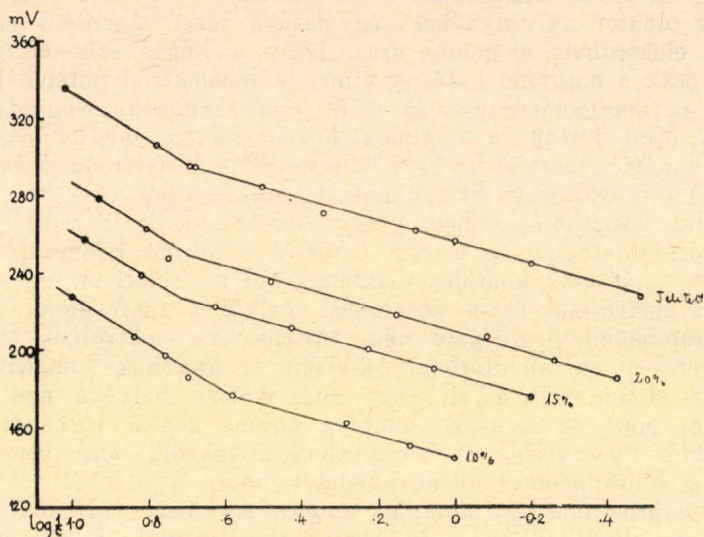
$$E_c = 0.0586 \log \frac{1}{\kappa c} + E_0$$

ahol E_c a rézelektrod potenciálja 23 C°-on, E_0 a cupro-normál-potenciál, κ pedig egy arányossági tényező, mely egyenlő a Cu²⁺ aktivitásnak és a cuprokomplex koncentrációjának a hányadosával.

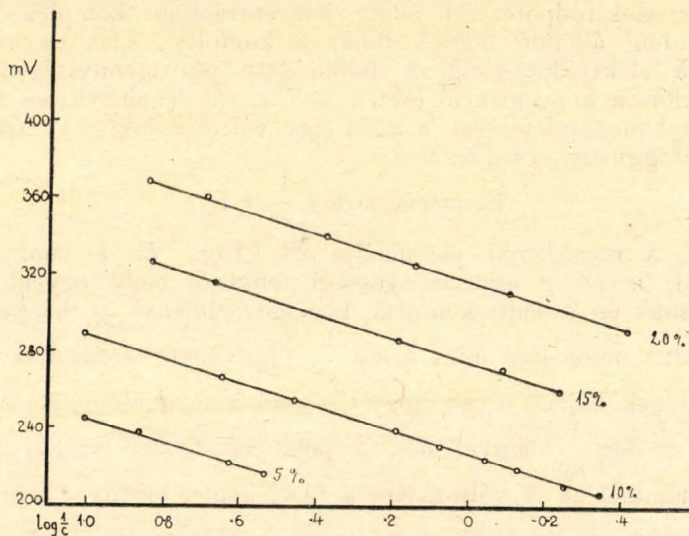
Ha tehát a potenciált, mint a $\log \frac{1}{\kappa c}$ függvényét ábrázoljuk grafikusán, melynek hajlása olyan, hogy tízszeres koncentrációváltozás esetén (amikor a $\log \frac{1}{\kappa c}$ eggyel nő), a potenciál 0.0586 voltal változik. Kísérleteimmel az E_c változására a fenti képlet bizonyos koncentráció elérése után már érvényes, mert az E_c -t, mint a $\log \frac{1}{\kappa c}$ függvényét ábrázolva, kb. 0.03 mol/l komplex koncentrációtól kezdve minden megvizsgált esetben egyenest kaptam, melynek hajlása 56–58 millivoltot mutat tízszeres koncentrációváltozásra. (2. és 3. rajz.)

Hogy a komplex anionban csak egy cuproklorid molekula lehet jelen, az ugyancsak abból következik, hogy az E_c változása tízszeres

koncentrációváltozásnál 58 millivolt, vagy más szavakkal a cupro-koncentrációnak és a cuprokomplexkoncentrációnak a viszonyában nem a $\frac{[\text{Cu}']^2}{[\text{Cu}_2]}$, hanem a $\frac{[\text{Cu}']}{[\text{Cu}]}$ hányados állandó.



2. rajz. Cu potenciálok KCl oldatokban.



3. rajz. Cu potenciálok HCl oldatokban.

Abból, hogy a cuproion aktivitásának a komplexkoncentrációhoz való viszonya állandó, következik az is, hogy a komplex aktivitási koefficiense is állandó, azaz független a komplex koncentrációtól. Miután egy-egy kísérlet alatt a totális ionális koncentráció állandónak

vehető, következik, hogy a *Lewis*-féle szabály, mely szerint az ión aktivitási koefficiense híg oldatoknál csak az összes iónerősségtől függ, a jelen esetben is, igen tömény oldatok esetén is érvényes.

A kísérleti eredmények grafikonja a sósav kivételével két egymást metsző egyenest mutat. Sósav esetében csak a főegyenes, mely kb. 0·02—0·03 mol komplex koncentrációnál lép fel és amelyről már szó volt, lép fel. Az első, meredekebb rész tulajdonképpen igen szűk területre (0—0·02 mol koncentrációra) szorítkozik, 0·04—0·8 mol koncentrációnál minden kísérletnél ugyanaz az egyenes lép fel, melynek egyenlete $E_c = 0·0586 \log \frac{1}{\kappa c} + E_0$.

A potenciál ezen viselkedésének értelmezésére több feltevés kínálkozik. Egyik az, hogy az oldatban a kísérletek elején, tehát kis cuprokoncentrációnál, többféle komplex van jelen és ezeknek az egymásba való átmenete határozza meg a cuproionok aktivitásváltozását. Ekkor feltehető, hogy olyan komplexek állnak elő, melyekben egy Cu⁺-ra több klórión esik. Mivel pedig a

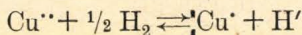
$$\frac{[\text{Cu}^+][\text{Cl}']^n}{[\text{CuCl}_n^{(n-1)}]} = \text{Konst.}$$

képlet alapján a cuproaktivitás a komplexben foglalt klórkoncentráció egy magasabb hatványával fordítva arányos, a nagyobb klórtartalmú komplexeknél a klóriónoknak a cuproionok aktivitását csökkentő hatása fokozottabb mértékben érvényesül s így a potenciál is meredekebb lefutást mutathat.

A különböző komplexeknek egymásba való átmenete legalább is 0·02—0·03 mol cuproréz koncentrációig folytonos, ezért itt az egyes komplexek a mérési adatokból nem határozhatók meg. Az egymás mellett exisztáló komplexek analitikai szétválasztása pedig ez idő szerint leküzdhetetlen nehézségű feladatnak látszik.

A másik magyarázat abból indulhat ki, hogy a reakciótér hidrogénionaktivitása a kísérlet folyamán megváltozik, ez pedig a cuproaktivitás változásával jár.

Ugyanis a cuproionok és cupriionok között a következő folyamat játszódhat le:



Ezen folyamatnál

$$\frac{[\text{Cu}^{++}][\text{H}_2]^{1/2}}{[\text{Cu}^+][\text{H}^+]} = \text{Konst.}$$

azaz a cuproaktivitás fordítva arányos a hidrogénion aktivitásával. Csökkenő H⁺ esetén a Cu⁺ értéke nő, tehát a potenciál erősen esik.

KCl és NaCl oldatokhoz brómtimolkék vagy fenilvörös indikátort téve az oldatok eredeti p_H-ja kb. 6·5-nek adódik. Az áram bekapcsolása után ez az érték eltolódik a lúgos határ felé és bizonyos idő múlva kb. p_H 7·8—8·0 értéknél megállapodik.

Hogy az indikátor színét tényleg az oldat hidrogénion aktivitásának a változása okozza és nem valami egyéb körülmény, az a következő megfigyelésekből látszik.

A már kék, illetve piros oldat visszanyeri eredeti színét, ha az oldathoz kevés savat adunk és újra a lúgos reakciónak megfelelő szint mutatja, ha az oldatot újra lúgossá tesszük. Tehát nem az indikátornak az áram hatására történő megváltozása idézi elő a színváltozást.

Ha pedig a reakcióelegyet néhány csepp normál sósavval előre megsavanyítjuk, az oldat az elektrolízis folyamán megtartja színét, tehát nem a keletkezett cuprokomplex hozza létre közvetlenül a színváltozást.

A lúgosodás több okból állhat elő. A fent említett p_H intervallumban legérzékenyebbek az oldatok a hidrogénionkoncentráció változásokkal szemben. Magából az üvegből kioldódó kevés lúg is, ha az oldat nincs eléggé pufferezzve, igen nagy mértékben tolja el a p_H -t, amint arról még egy jénai lombikban végzett kísérlet alkal-mával is meggyőződtem.

Másrészről a tisztán előállított K_2CuCl_4 kristályok brómtimol-kékkel megfestett kaliumkloridoldatban oldva zöldülést idéztek elő, jelölül annak, hogy a komplex hidrolizál. Ez is eltolja tehát az oldat p_H -ját a lúgos határ felé.

A potenciál-koncentráció függvény görbéje minden kísérletnél azaz minden alkalikloridoldatnál és minden koncentrációnál ugyanolyan hajlású. Ebből következik, hogy az egyensúlyi állandó, mely a cuproaktivitás és a komplexkoncentráció közötti arányt megszabja, minden esetben ugyanolyan alakkal bír, tehát a réz anódikus oldódása közben mindig ugyanolyan komplex keletkezik.

Egy bizonyos alkalikloridnál egyenlő komplex koncentrációk esetén az elektromotoros erő az alkalikloridkoncentráció függvénye és pedig nagyobb alkalikloridkoncentráció esetén a mért elektromotoros erő is nagyobb. Miután az elektromotoros erő a cuproaktivitással fordítva arányos, nagyobb alkalikloridkoncentráció esetén a cuproaktivitás kisebb. Az összefüggés azonban nem lineáris, hanem a cuproaktivitás az alkalikloridkoncentráció egy magasabb hatványával arányos.

A komplex anión egyensúlyi állandójának a kiszámítása tehát a következőképpen történik:

Az egyensúlyi állandó

$$\frac{[Cu'] [Cl']^n}{[CuCl_n^{(n-1)}]} = K'$$

kifejezésében szerepel a cuproion, a kloridion és a komplex anión aktivitása. A cuproion aktivitását az elektromotoros erő méréséből kapjuk. A komplex anión aktivitási koefficiense egy-egy kísérlet-sorozatban belül, mikor a totális ionális koncentráció nem változik, állandó, tehát a konstáns K' értékével egyelőre összeolvasztható.

A klórión aktivitási koefficiensét a KCl esetében felhasználhatjuk a káliumklorid molekulára számított középaktivitási koefficiens, melynek definíciója: $a_{\pm} = (a_+ \times a_-)^{1/2}$

A számításokat csak kis komplexkoncentrációknál végeztem el, mert egyrészt ekkor a totális ionális koncentráció állandósága biztosan teljesül, másrészt a klórkoncentráció nagysága is kevésbé jön tekintetbe.

Ugyanis a klóriónkoncentráció kiszámításánál figyelembe kell venni, hogy a komplexben levő klóratomok semmiképpen sem vehetők egyenrangúaknak a számlálóban szereplő szabad klóriónokkal. Ezért analitikailag meghatározott klórkonzentrációból bizonyos részt a komplex számára le kell vonni.

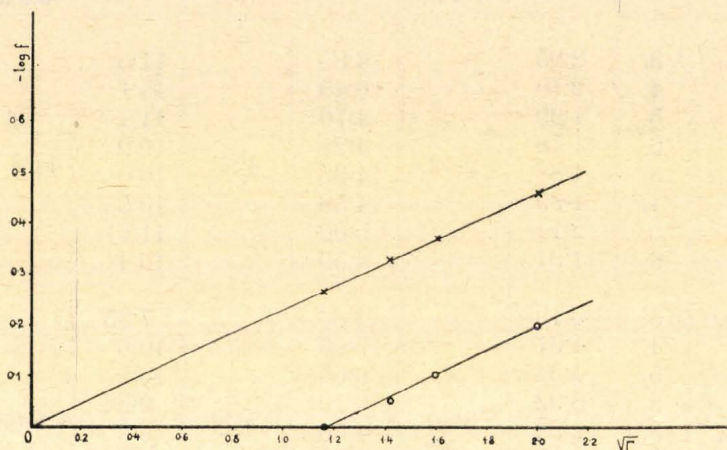
II. Táblázat.

Az egyensúlyi állandó előzetes értékei $K' 10^{-7}$ egységekben.

A kísérlet száma	A mérés sorszáma	K' _{CuCl₂'}		K' _{CuCl₃''}		K' _{CuCl₄'''}	
			Közép- érték		Közép- érték		Közép- érték
1.	3.	2.05	2.12	4.85	4.83	11.5	11.3
	4.	2.70		6.45		15.1	
	5.	1.99		4.70		11.1	
	6.	1.78		4.25		10.0	
2.	3.	1.88	2.12	4.33	4.83	10.0	11.3
	4.	1.99		4.58		10.5	
	5.	2.14		5.00		11.6	
	6.	1.91		4.50		10.4	
3.	3.	3.19	3.86	4.86	5.92	7.35	8.03
	4.	4.61		7.05		10.6	
	5.	4.34		6.65		10.2	
	6.	3.92		6.10		9.3	
4.	3.	2.92	3.86	4.50	5.92	6.9	8.03
	4.	4.15		6.40		9.8	
	5.	3.96		6.12		9.35	
	6.	3.78		5.90		9.1	
5.	3.	5.02	5.80	5.82	6.89	6.6	8.01
	4.	5.56		6.45		7.4	
	5.	6.35		7.32		8.35	
	6.	6.15		7.12		8.1	
6.	3.	4.50	5.80	5.43	6.89	6.45	8.01
	4.	6.32		7.69		9.1	
	5.	6.35		7.72		9.2	
	6.	6.05		7.35		8.9	
7.	3.	6.15	9.53	4.90	7.70	3.94	6.34
	4.	8.40		6.70		5.38	
	5.	9.75		7.75		6.25	
	6.	12.30		9.80		7.90	
8.	3.	6.75	9.53	5.50	7.70	4.36	6.34
	4.	8.36		6.85		5.45	
	5.	10.00		8.20		6.70	
	6.	14.50		11.90		9.75	

Ezt a klórmennyiséget azonban nem tudjuk számításba venni a komplex anion fokozatos disszociációja miatt. Azt a feltevésemet azonban, hogy e fokozatos disszociáció miatt a klórkorrekció nagysága híg komplexoldatoknál végeredményben olyan kicsi, hogy figyelmen kívül hagyható, a számítások teljes mértékben igazolták. 0,02—0,08 mol komplex koncentráció között számított K értékeket a II. táblázat mutatja. A számítást CuCl_2' , CuCl_3'' , CuCl_4''' anionokat feltételezve végeztem el, mikor is a K kifejezésében a klórión aktivitása rendre $n=2$, $n=3$, $n=4$ hatványon szerepel.

Az egyes kísérletekből számított K' értékek különböző töménységű oldatokban különbözők. Ennek oka az, hogy a komplex aktivitási együtthatója csak ugyanazon totális ionális koncentráció mellett állandó, különböző töménységű oldatokban már változik.



4. rajz. A CuCl_3'' anion aktivitási együtthatója.

A K'_{CuCl_2} és K'_{CuCl_3} értékek a KCl koncentráció csökkenésével nőnek, a K'_{CuCl_4} pedig ugyanekkor kisebb lesz. Tehát a megfelelő komplex aktivitási együtthatók az első két esetben az összkoncentráció növekedésével csökkennek, a CuCl_4''' anion esetében pedig nőnek.

A tapasztalat szerint kis koncentrációk esetén az aktivitási együttható a totális ionális koncentráció növekedésével csökken. Ezért a CuCl_4''' komplex létezését már ez a körülmény kizárja. Hogy CuCl_2' vagy CuCl_3'' anion szerepel a réz anódikus oldódásánál, a következőképpen dönthetjük el.

Vegyük ideiglenesen a 10 %-os oldatra vonatkozó komplex aktivitási együtthatókat. Ekkor a megfelelő K' értékeket a 10 %-os oldatra vonatkozó K' értékekkel osztva megkapjuk az illető koncentrációhoz tartozó aktivitási együtthatókat a 10 %-os oldathoz tartozó viszonyát. Ezen aktivitási együtthatók viszonyának negatív logaritmusát, mint a totális ionális koncentráció négyzetgyökének a függvényét, felrajzolva egy egyenest kapunk a CuCl_3'' anion esetében (4. rajz). Ez a meglepő eredmény azt mutatja, hogy a *Debye-Hückel*-féle határtörvény szerint megkövetelt

$$-\log f = c \sqrt{I}$$

összefüggés, hol f az aktivitási koefficiens, c egy a közegtől függő állandó, I a totális ionális koncentráció, az itt használt igen tömény oldatok esetében is érvényes. Az összefüggés itt ugyan csak formális, mert a c állandóról elméletileg előre semmit sem tudunk.

Az egyenest önmagával párhuzamosan eltolva, hogy $\sqrt{I}=0$ értéknél legyen a $-\log f=0$, leolvashatjuk a komplex anión valódi aktivitási koefficienseit. Ezekkel szorozva a komplex koncentrációját, kapjuk az egyensúlyi állandó végleges értékeit.

III. Táblázat.

A komplex anión aktivitási koefficiensei és az egyensúlyi állandó végleges alakja K.

$10^7 \times K'$	Rel. akt. koef. f_r	$-\log f_r$	\sqrt{I}	$-\log f$	f	K
4.83	0.628	0.2027	2.00	0.468	0.340	$0.148 \cdot 10^{-5}$
5.92	0.769	0.1141	1.60	0.378	0.419	$0.141 \cdot 10^{-5}$
6.89	0.895	0.0482	1.41	0.330	0.468	$0.147 \cdot 10^{-5}$
7.70	1.000	0.0000	1.16	0.272	0.534	$0.144 \cdot 10^{-5}$
Középérték: $0.145 \cdot 10^{-5}$						

Sajnos, a NaCl, HCl és CaCl₂ oldatokkal végzett kísérleteim alapján nem tudtam hasonló számításokat végezni, mert ez idő szerint sem a klórionok független aktivitási koefficiense nem ismeretes ezekben az oldatokban, sem pedig az igen tömény sósav és káliumklorid oldatok között fellépő diffúziós potenciál. Abból azonban, hogy a potenciál-koncentráció grafikonok teljesen azonos lefutást mutatnak ezen utóbbi esetekben is, mint a káliumkloridnál, teljes bizonyossággal következtethetjük, hogy ezekben az oldatokban is CuCl₃'' összetételű komplex anión keletkezik a réz anódikus oldódása közben.

Abból a tényből, hogy a réz komplexalakban van jelen a feloldódása után, szükségképen következik a mi esetünkben, hogy a réz anódikusan csak cuproalakban mehet oldatba, ami a következő termodinamikai elgondolások alapján látható be:

A réz egyvegyértékű iónjával szemben:

$$E = 0.058 \log [\text{Cu}'] + 0.52 \text{ volt}$$

a kétvegyértékű iónjával szemben

$$E = 0.029 \log [\text{Cu}''] + 0.34 \text{ volt}$$

potenciált vesz fel.

A kétféle elektródot rövidre zárva, az egyensúly beállása után az elektromotoros erő zérus lesz.

$$\begin{aligned} E &= 0.058 \log [\text{Cu}'] - 0.029 \log [\text{Cu}'] + 0.52 - 0.34 = 0 = \\ &= 0.058 \log \frac{[\text{Cu}']}{[\text{Cu}'']^{1/2}} + 0.18 \end{aligned}$$

Miután a potenciál mérésekből kiderült, hogy a cuproaktivitás 10^{-10} — 10^{-7} nagyságrend között ingadozik, a fenti képlet alapján a cupriaktivitás ugyanekkor csak 10^{-14} — 10^{-8} értékek között lehet. Így tehát az általam alkalmazott kísérleti körülmények között Cu^{++} ion kimutatható mennyiségben nem lehet jelen, vagyis a réz gyakorlatilag az egyvegyértékű alakjában oldódott.

Másképpen áll azonban a helyzet, ha a komplex disszociációja olyan méreteket ölt, hogy a cuproaktivitás a 10^{-7} érték fölé emelkedik. Ekkor ugyanis a cupriaktivitás már túlhaladja a cuproaktivitást és így a rézelektród mindinkább a Cu/Cu^{++} funkciót végzi, ami a potenciál erős megváltozásával jár.

Ez az oka, hogy híg kloridoldatokban igen hamar eléri a cuproaktivitás a fenti határértéket és így a komplex töményebb és cuprióntól mentes oldata nem állítható elő. Kísérleteimnél is mindig akkor álltak elő a potenciál mérésénél szabálytalanságok, mikor a cuproaktivitás 10^{-7} fölé emelkedett. Ekkor a kísérletet be kellett fejezni.

Osszefoglalás.

A kísérletek célja a réz anódikus oldódása közben lejátszódó folyamatok és a keletkezett új vegyület vizsgálata.

Alkalmasan szerkesztett készülékben elektrolitesen oldottam a rezet és közben meghatároztam az oldat összetételét, valamint a réz-elektróddal szemben mutatott potenciálját.

1. A réz az általam alkalmazott kísérleti körülmények között egyvegyértékű alakban oldódik fel és komplex anión alakban van jelen.

2. A réz elektród potenciálját a feloldott réz mennyisége és az oldat klórion tartalma határozza meg.

3. Ezen három adat közötti összefüggésből kiszámítható a komplexvegyület összetétele és a

$$\frac{[\text{Cu}^+][\text{Cl}]^3}{[\text{CuCl}_3^{--}]} = K$$

képlet alapján az egyensúlyi állandója.

4. A cuproaktivitás és a komplex koncentráció viszonya $\frac{[\text{Cu}^+]}{[\text{CuCl}_3^{--}]}$ egy kísérlet folyamán, mikor a totális ionális koncentráció állandónak tekinthető, állandó érték. Tehát a komplexre érvényes a Lewis-féle szabály: a komplex aktivitási koefficiense független a komplex koncentrációtól, csak a totális ionális koncentráció függvénye.

5. A különböző kloridkoncentrációjú oldatokban számított egyensúlyi állandók menetéből a CuCl_3^{--} anión esetén a komplex aktivitási koefficiense is kiszámítható. Ugyanis az aktivitási koefficiensek viszonyára fennáll a *Debye-Hückel*-féle

$$-\log f = c\sqrt{I}$$

összefüggés. Az egyenest $I=0$ értékre extrapolálva kapjuk a komplex tényleges aktivitási koefficienseit, melyek segítségével a K egyensúlyi állandó végleges értéke $0.145 \cdot 10^{-5}$ -nek adódik.

A dolgozat a Magyar Királyi Ferenc József Tudományegyetem Elméleti Fizikai Intézetében készült. E helyen is hálás köszönetet mondok *Dr. Náray-Szabó István* egyetemi m. tanár úrnak, aki állandó érdeklődésével és tanácsaival e munkám elkészítését lehetővé tette. Hasonlóképpen köszönettel tartozom a Rockefeller Alapítványnak, melynek adományából szereztettek be a használt műszerek, továbbá a szégedi Természettudományi Kutatási Bizottságnak a támogatásáért.

Zusammenfassung.

Über das anodische Verhalten des Kupfers in Alkalichlorid- und Salzsäuerelösungen.

Von *Zoltán Szabó*.

In einer luftdicht verschlossener Apparatur wurde Kupfer in Wasserstoffatmosphäre elektrolytisch in den genannten Lösungen aufgelöst. Die Zusammensetzung der Lösung wurde während des Versuches öfters analytisch bestimmt und gleichzeitig das Potential von Kupfer-Hilfselektroden gegen die Lösung gemessen. Die Konzentration der Lösungen wechselte zwischen 1×molar und 6×molar.

1. Unter diesen Bedingungen löst sich Kupfer einwertig und bildet ein komplexes Anion.

2. Das Potential der Kupferelektrode wird einerseits durch die Kupferkonzentration und andererseits durch die Chlorionenkonzentration der Lösung bestimmt.

3. Aus dem Zusammenhang dieser drei Daten ergibt sich die Formel des komplexen Anions zu CuCl_3'' . Die Gleichgewichtskonstanten

$$\frac{[\text{Cu}'] [\text{Cl}']^3}{[\text{CuCl}_3'']} = K$$

wurden vorläufig bestimmt.

4. Das Verhältnis der Cupro-Aktivität und der Komplexkonzentration ergab sich während eines Versuches, also bei gegebener totaler ionaler Konzentration, konstant. Daher ist die Regel von *Lewis* in diesem Fall gültig: Der Aktivitätskoeffizient des komplexen Anions ist unabhängig von der Komplexkonzentration und hängt nur von der totalen ionalen Konzentration ab.

5. Aus dem Gange der Gleichgewichtskonstanten in Lösungen verschiedener Chloridkonzentration kann der Aktivitätskoeffizient des Anions CuCl_3'' berechnet werden. Es ist nämlich der Zusammenhang nach *Debye-Hückel* $-\log f = c\sqrt{I}$ gültig. Die Punkte liegen tatsächlich auf einer Geraden. Durch Verschiebung des Geraden bei $\sqrt{I} = 0$ zu $-\log f = 0$, wird der Wert des Gleichgewichtskonstanten K zu $0,145 \cdot 10^{-5}$ bestimmt.

Újabb glükózid szintézisek.

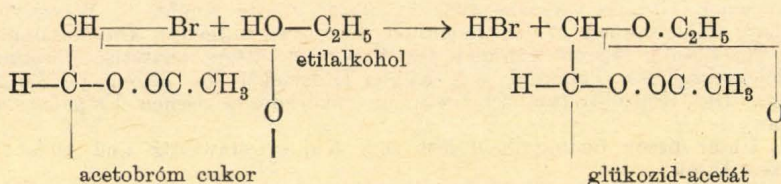
Csürös Zoltán-tól.

(Bevezető közlemény: Glükózidok és összetett cukrok szintézise.
Magy. Chem. Folyóirat XXXVIII. évf. 3–6. füzet, 44. old.)

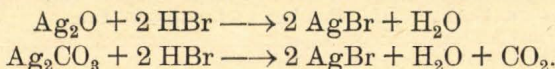
Glükózidok, illetőleg összetett cukrok mesterséges előállítására egészen a legújabb időkig csaknem kizárólag acetobróm cukrokból indultak ki. *Pictet* kidolgozott ugyan egy olyan eljárást, melyben hő és bizonyos vízelvonó szerek (vizmentes cinkklorid, foszforpentoxid) hatására szabad cukrok, anhidrocukrok (α -glukozán, β -galaktozán) és

jellemző szénatómjukon szabad, úgynevezett tetraacetyl cukrok kapcsolódnak.¹ Eljárásait éppen az addig kizárólagosan alkalmazható módszerektől való lényeges eltérésük miatt nagy örömmel fogadták. Nemsokára azonban eredményeivel szemben jogos kételkedés merült fel. Eljárásának legszebb eredménye a nádcukor mesterséges előállítása, szintézise lett volna,² de az eljárását utána próbáló kutatók,³ leírása alapján, eredményt elérni nem tudtak. Támadásuk hatására *Pictet* igyekezett az eljárást tökéletesítve úgy leírni, hogy könnyen utánózni lehessen.⁴ Legújabb közleménye alapján azonban erre sok remény nincsen.⁵

Azok a szintézisek, melyek jól megismételhető eredményekhez vezettek, acetobróm, ritkábban diceton-klor cukrokból indultak ki. Az acetohalogen cukor brómja és a kapcsolódásban részt vevő hidroxil csoport hidrogénje hidrogénbromid alakjában hasadnak le.



A hidrogénbromidot, a módszer kidolgozásától kezdve egészen a legújabb időkig, ezüstoxiddal, vagy ezüstkarbonáttal kötötték le.



Az eljárást bizonyos mértékig tökéletesítették is. Finom előállítási körülmények betartásával felfokozott hatóképességű „aktív” ezüst-oxidot lehetett előállítani.⁶ Másrészt a hidrogén bromid lekötésekor keletkező és mellékreakciók fellépésére módot nyújtó víz lekötésére alkalmaztak bizonyos vízelvonó anyagokat, így például vízmentes

¹ Összefoglalás: *Pictet*: Rév. gén. des Sci. **35**, 668 (1924); *A. Pictet* és *H. Vogel*: Die Zuckeranhydride und ihre Verwendung zur Synthese von Disacchariden. Berlin 1929; *A. Pictet*: Bull. Soc. chim. France [4] **27**, 650 (1920); *A. Pictet* és *H. Vogel*: Helv. chim. Acta **9**, 806 (1926); **10**, 280 (1927); *A. Pictet*: Compt. rend. Genève **43**, 179 (1926); *Pictet* és *Vogel*: Compt. rend. Acad. Sciences **184**, 1512 (1927); Helv. chim. Acta **10**, 588 (1927); *Pictet* és *Vogel*: Compt. rend. Acad. Sciences **185**, 322 (1927); Helv. chim. Acta **11**, 209 (1928); *I. H. Pringsheim*: Die Polysaccharide. Berlin. 1931; 53. oldal; *Pictet* és *Vogel*: Lait **8**, 684 (1928); Chem. Zbl. **1928**, **II**, 2002.

² *A. Pictet* és *H. Vogel*: Compt. rend. Acad. Sciences **186**, 724 (1928); Chem. Zbl. **1928** **I**, 2247; Helv. chim. Acta **11**, 436 (1928); Chem. Zbl. **1928** **I**, 1931; Ber. **62**, 1418 (1929); Chem. Zbl. **1929** **II**, 721.

³ *J. C. Irvine*, *J. W. H. Oldham* és *A. F. Skinner*: J. Soc. chem. Ind. **47**, 494 (1928); Chem. Zbl. **1928** **II**, 542; *Zemplén Géza* és *Gerecs Árpád*: Ber. **62**, 984 (1929); Chem. Zbl. **1929** **I**, 2525; *J. C. Irvine*, *J. W. H. Oldham* és *A. F. Skinner*: J. Amer. chem. Soc. **51**, 1279 (1929); Chem. Zbl. **1929** **II**, 287.

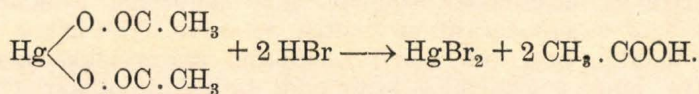
⁴ *A. Pictet*: Helv. Chim. Acta **13**, 173 (1930); *Pictet* és *Vogel*: Ber. **62**, 1418 (1929).

⁵ *A. Georg*: Helv. chim. Acta **16**, 130 (1933); *A. Pictet*: Helv. chim. Acta **16**, 144 (1933).

⁶ *B. Helferich* és *W. Klein*: Liebigs Annalen **450**, 225 (1926).

klórkalciumot, illetőleg vízmentes magnéziumsulfátot¹. Sőt a glükózid képződés gyorsítására katalizátort is használtak, így például jódot.²

Az acetobróm cukrok kapcsolása közben keletkező hidrogénbromid lesemlegesítésére használt ezüstoxid, illetőleg ezüstkarbonát egyeduralmát megdöntötte egy új módszer. Ebben az új módszerben ezüstvegyületek helyett higanyacetát végzi a hidrogénbromid lekötését:

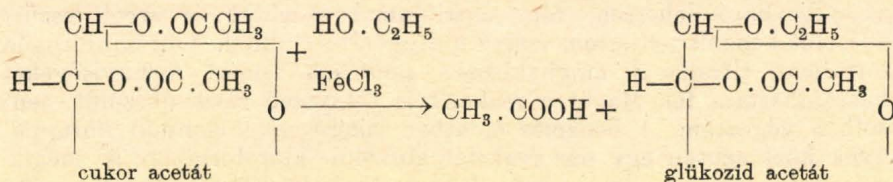


A brómhidrogén eltávolítása folyamán víz nem keletkezik, ezért a nem kívánatos mellékreakció elnyomására sem kell vízelvonó szer. A kitermelés is jobb.

Az eljárás képes mindazokat a kapcsolásokat létrehozni, amiket a régebbi módszerek tudtak. Segítségével egész sor összetett cukrot is elő lehet állítani.³ Képes azonkívül α -kapcsolódások közvetlen létrehozására is.⁴ Ezeket a származékokat megelőzőleg csak egy-két kivételes esetben,⁵ illetőleg kerülő úton lehetett megkapni⁶.

A higanyacetátos eljárás lefolyásának felderítésére végrehajtott rendszeres kísérlet-sorozat igen érdekes eredménnyel járt. Ha sok alkohol jelenlétében β -kapcsolódás jön létre, akkor a higanyacetát a számított $\frac{1}{2}$ molekulányi mennyiségen felül, feleslegben is alkalmazható. Ha azonban kevés alkohol mellett, benzolos oldatban α -kapcsolódás létesítése a cél, akkor a higanyacetát mennyiségét úgy kell megválasztani, hogy az acetobróm cukor brómja kis, kerekén 3 %-ot kitevő feleslegben maradjon. Ez alatti és e feletti higanysó mennyiségekkel a kapcsolódás nem megy jól⁷.

A higanyacetátos módszerrel egyidőben a Zemplén laboratórium olyan új glükózid előállítás módszert dolgozott ki, amelyik a megelőzőktől lényegesen eltért. Az eljárás nem acetobróm cukorból,



¹ B. Helferich, E. Bohn és S. Winkler: Ber. 63, 989 (1930); K. Freudenberg és W. Nagai: Ber. 66, 27 (1933).

² B. Helferich, E. Bohn és S. Winkler: Ber. 63, 989 (1930).

³ Zemplén Géza és Gerecs Árpád: Ber. 64, 1545 (1931); Zemplén Géza és Bruckner Zoltán: Ber. 64, 1825 (1931); Zemplén Géza, Bruckner Zoltán és Gerecs Árpád: Ber. 64, 744 (1931); Zemplén Géza és Gerecs Árpád: Ber. 64, 2459 (1931).

⁴ Zemplén Géza és Gerecs Árpád: Ber. 63, 2720 (1930).

⁵ B. Fischer és Mechel: Ber. 49, 2813 (1913); E. Fischer és M. Bergmann: Ber. 50, 711 (1914).

⁶ Pacsu Jenő: Ber. 61, 137 (1928); Chem. Zbl. 1928 I, 1391; Ber. 61, 1137 (1928); Chem. Zbl. 1928 II, 872; J. Amer. chem. Soc. 52, 2568, 2571 (1930); B. Helferich és A. Schneidmüller: Ber. 60, 2002 (1927).

⁷ Zemplén Géza és Szomolyai Nagy Zoltán: Ber. 63, 368 (1930).

hanem cukoracetátból indult ki. A reakció vízmentes ferriklorid hatására megy végbe¹.

Az eljárás érdekessége, hogy benzolos, vagy még inkább kloroformos oldatban, kevés alkohol jelenlétében csak α -származékot ad, β -t nem. Nagyobb alkohol feleslegek mellett, illetőleg alkoholos oldatban, ahol β -származéknak kellene keletkeznie, kapcsolódás egyáltalában nincsen. α -származékok előállítására azonban igen kényelmes a módszer. Jó termelést ad és egyszerűsíti az eljárást, tekintve hogy cukor acetátból lehet kiindulni, nem kell előbb acetobróm származékká átalakítani. Hátránya, hogy a vízmentes, szublimált ferriklorid gyakran sok vas-oxidot tartalmaz és ilyen áruval az eljárás nem megy.

A ferrikloridos eljárás kidolgozása után sok fémkloridot próbáltam ki, hogy létesít-e hasonló átalakulást. Sorban megvizsgáltam a ZnCl_2 , CrCl_3 , HgCl_2 , CuCl_2 , Cu_2Cl_2 , AlCl_3 , MnCl_2 , CoCl_2 , SnCl_2 és TiCl_4 hatását, de sikertelenül. Ugyanolyan körülmények között, amilyenekben a ferriklorid végrehajtja az átalakítást, a többi fémklorid teljesen hatástalan marad.

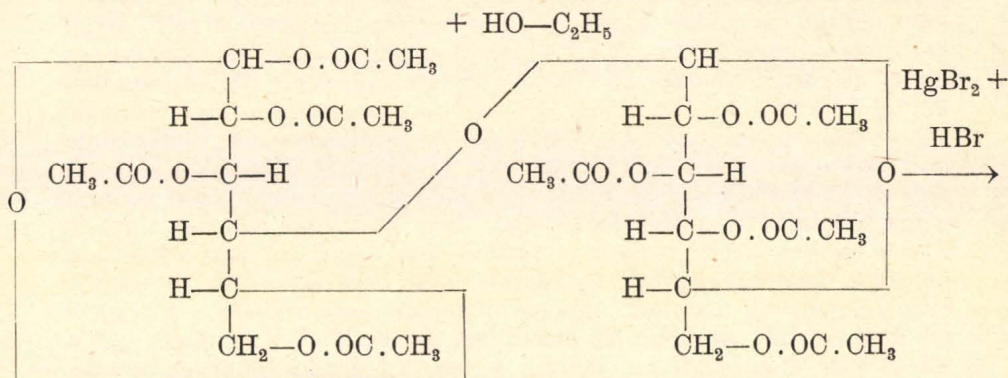
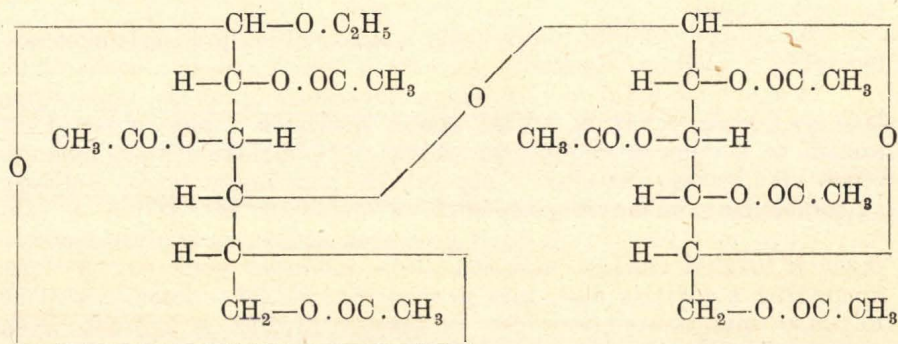
További kísérleteim alapjául azok a megfontolások szolgáltak, melyek a higanyacetátos reakcióból vonhatók le. Ott a hidrogénbromid lekötése útján keletkező és a reakciókeverékben feloldva maradó mercuribromid mellett ecetsav is keletkezik. Azonkívül kevés hidrogénbromid is marad feleslegben, hiszen a higanyból az elméletileg számított mennyiségnél 3 % -al kevesebb kell. Megpróbáltam tehát a teljesen acetilezett cukor és alkohol közötti kapcsolódást mercuribromiddal elvégezni. Tekintve, hogy a mercuribromid is teljesen hatástalan volt, kiprobáltam jégecet, majd jégecetes hidrogénbromid jelenlétében is. Az ezirányú kísérletek is teljesen eredménytelenek maradtak.

Gyökeresen megváltozott a helyzet akkor, amikor a mercuribromiddal együttesen csak brómhidrogént adagoltam a reakció keverékbe. Hogy a reakcióba vitt brómhidrogén mennyisége kényelmesen szabályozható lehessen, fém nátriummal szárított és arról leszűrt abszolút benzolt telítettem száraz hidrogénbromiddal. A brómhidrogén tartalmat titrálással meghatározva pontosan ismert mennyiségeket használhattam fel. Magát a reakciót is túlnyomó részt abszolút benzolban végeztem. A benzolos oldatban sikeresnek bizonyult körülmények közt azután egy pár reakciót abszolút kloroformban is megismételtem. Erre a célra vízzel teljesen alkoholmentesre mosott, majd vízmentes klórkalciummal, utána pedig foszforpentoxiddal megszáritott és foszforpentoxidról ledesztillált kloroformot használtam. Az ilyen módon az alkoholtól tökéletesen megtisztított kloroform mindig frissen készítenendő. Eltartásakor, éppen a védő 1 %-nyi alkohol hiánya miatt még színes üvegben, napfénytől mentes helyen tartva is aránylag hamar, pár hét alatt foszgén tartalmú lesz. Ilyen állapotban azután felhasználásra már nem alkalmas.

A kapcsoláshoz teljesen acetilezett cellobiózból indultam ki, mert származékai nagyon jól kristályosodnak. Az α -oktaacetilcellobióz

¹ Zemplén Géza: Ber. 62, 985 (1929); Zemplén Géza és Csűrös Zoltán: Ber. 64, 993 (1931).

ugyan még forró benzolban sem oldódik, de a reakció folyamán keletkező heptaacetyl-etyl-cellobiozid igen és így az egész acetát mennyiség is lassan oldatba megy. A végbemenő átalakulás a következőképen tüntethető fel:

 α -oktaacetyl-cellobiózheptaacetyl- α -etyl-cellobiozid

Az átalakítást minden egyes esetben úgy hajtottam végre, hogy a cellobióz acetátot leöntöttem abszolút benzollal, hozzámértem a fémkalciummal teljesen vízmentesített abszolút alkoholt, majd a mercuribromidot és a brómhidrogént. Visszacsepegő hűtőre szerelve vízfürdőn melegítettem gyakori rázogatas közben. Pár perces forralás alatt a higanysó teljesen feloldódott. Az oldat eleinte átmenetileg rózsaszínű. Kb. 10–15 perc alatt a cellobióz acetát is teljesen oldatba ment. A teljesen kitisztult oldatból feketés kiválás indult meg. A forralási idő alatt a kiválás mennyisége lassan szaporodott. Az oldat közben sárgásbarna színű lett. Forralás után a lehűtött oldatból előbb 10 %-os konyhasó oldattal kirázva kioldottam a mercuribromidot, majd desztillált vízzel mostam ki. A mercuribromid és savmentesre mosott benzolos oldat vízmentes klórkalciummal megszárítva és csontszénnel szobahőmérsékleten megderítve alig sárgás színű. Csökkentett nyomáson bepárolva a maradékot vízfürdőn alkoholban oldottam fel és az alkoholt ugyancsak vákuumban elűztem. Ezt az eljárást még egyszer

megismételtem. A benzoltól ilyen módon teljesen megszabadított maradékot, az alkohol tökéletes elűzése után, vízmentes nátrium acetáttal és ecetsavanhidriddel megacetileztem. A kapcsolódás folyamán ugyanis az acetilgyökök részben leszakadnak és ezáltal a termék rosszabbul kristályosodik. Ezen a bajon segít az utólagos acetilezés. Az acetilező keveréket vízbe öntve az eleinte olajosan kivált anyag hamarosan megszilárdul, majd porrá dolgozható szét. Leszivatva és vízzel alaposan kimosva 35—40°-on szárad. Kétszer egymásután alkoholból átkristályosítva újból 35—40°-on szárítottam és redukáló képességét, olvadáspontját, valamint forgatóképességét határoztam meg. Az α -oktaacetil cellobiózzal való kísérletezés nemcsak a kapcsolt termék jó kristályosodása miatt igen kényelmes, hanem azért is, mert maga a kiindulási anyag forró alkoholban csak igen nehezen oldódik. Olyan esetben tehát, amikor a reakció nem ment, ezt már a kimosott benzolos oldat csökkentett nyomáson való bepárlása után is rögtön látni lehetett. A maradék ugyanis ilyenkor nem oldódott fel forró alkoholban. Sőt, azokban az esetekben, amelyekben a cellobióz acetát nagy része átalakulatlanul maradt vissza, a benzolos oldat lehűtésekor már kikristályosodott a változatlan kiindulási anyag. Negatív eredményű kísérletek esetében tehát a hosszadalmas feldolgozást el is lehetett hagyni.

Az egészen sikerült, vagy pedig megközelítően jó kísérleteket táblázatokba foglaltam. Ezekből a következő összefüggések olvashatók ki.

A mercuribromid mennyiségére vonatkozólag az I. táblázatban levő XV., XVI., XVII. és XVIII. számú kísérletek a mérvadóak. Ezek szerint az acetilezett cellobiózra számított $\frac{1}{2}$ molekula alatti mennyiségek alkalmazása esetében a kapcsolódás nem megy végbe teljesen. $\frac{1}{2}$ molekulányi mennyiség esetében az átalakulás már teljes. A táblázatokban már fel nem tüntetett kísérletek szerint a higanysó mennyiségének további emelése már semmiféle előnnyel nem jár. A fölös mennyiség a forralás alatt már nem is oldódik fel teljesen. A reakció folyamán mutakozó szineződés és feketés kiválás is erősebb ilyen esetben. Ennek megfelelően a keletkezett biozid is szennyezettebb, mennyisége pedig meglehetősen lecsökken.

Az I. táblázatban levő III., I., II., IV., VI. és V. számú kísérletek szerint a hidrogénbromid mennyiségétől is elég érzékenyen függ az átalakulás tökéletessége. Ezeknek a kísérleteknek a tanúsága szerint a hidrogénbromid mennyisége az egy molekula cellobióz acetátra számított egy molekulányi mennyiségnél kisebb, még pedig 23 és 34 % között kell legyen ahhoz, hogy tökéletesen átalakult terméket kapjunk. Ez alatti és e feletti mennyiségekkel a kapcsolás nem megy jól. Az ilyen reakciókban keletkező termékek mind redukálnak. A hidrogénbromid mennyiség változtatásának hatását kipróbáltam kloroformos oldatban is, még pedig a benzolos oldatban legjobbaknak bizonyult mennyiségekkel. Az I. táblázat XXVII., XXIV. és XXV. kísérletei szerint 23 %-nyi hidrogénbromiddal kisebb a termelés, mint 34 %-nyival. Legelőnyösebb tehát — úgy benzolban, mint kloroformban — a 34 %-os mennyiség.

A kapcsolás sikeres végrehajtására a felhasznált alkohol mennyiségének is döntő befolyása van. Az I. táblázatban összefoglalt kísér-

letekben a számított egy molekulányi alkohol mennyiségen felül még 100 % felesleget alkalmaztam. Ezzel a mennyiséggel az átalakulás tökéletesen végbemegy. Ennél nagyobb alkohol feleslegek mellett, illetőleg abszolút alkoholos oldatban a reakció egyáltalában nem vihető keresztül, bizonyára azért, mert a hidrogénbromidot a sok alkohol felemészti és így hatását kifejteni nem képes. A II. táblázatba foglaltam össze azokat a reakciókat, melyekben a magas (1,400 %-os) alkohol felesleg, illetőleg a tisztán alkoholos oldat hatására az átalakulás csak részleges volt, vagy pedig teljesen elmaradt.

A reakciót a benzolos oldatban legjobbaknak bizonyult körülmények között abszolút kloroformos oldatban is kipróbáltam. Az I. táblázat XVIII. és XIX. számú kísérletei szerint mindkét oldószer jó. A XXIV. és XXV. kísérletek tanúsága szerint azonban a kloroformos oldatban végrehajtott átalakítás jobb kitermelést ad. Az átalakulás sokkal simább, mert az oktaacetil cellobióz kloroformban mindjárt jól feloldódik, az oldat a forralási idő végén sokkal tisztább. Benzolos oldatban az acetát csak az átalakulás folyamán megy lassankint oldatba. Ezzel egyúttal jelzi is az átalakulás sikeres megtörténtét. Az átalakulás éppen a kiindulási acetilezett cellobióz tökéletes oldódása miatt teljesebb kloroformban.

Az átalakulás csak melegítés hatására megy végbe. Az I. táblázat IV., VI., XIX., XXIV. és XXV. számú kísérletei szerint visszacssepegő hűtő alkalmazásával vízfürdön való 1 órai forralás alatt a kapcsolódás teljes. A melegítési idő csökkentése azzal a káros következménnyel jár, hogy a kiindulási acetát csak részben alakul át. A fenti reakciókkal teljesen azonos VII. kísérlet szerint 20 perces forralási idő után csak olyan végtermékhez lehet jutni, amelyik meglehetősen magas redukáló képességet mutat. A végtermék magas redukciója jelzi, hogy az átalakulás csak részben ment végbe. Ehhez hasonló, bár valamivel már jobb eredményt mutat a XXI. kísérlet is félórai melegítési idő mellett.

Az átalakításhoz kiindulási anyagként a cellobióznak nemcsak α -, hanem β -acetátja is felhasználható. A III. táblázat I. kísérlete szerint β -oktaacetil cellobiózból kiindulva ugyanolyan termékhez lehet jutni, mint amilyent α -acetátból lehet megkapni. A II. számú kísérlet szerint sok alkohol jelenlétében itt sem megy végbe az átalakulás, a feldolgozás végén kapott termék ugyancsak magas redukáló képességet mutat.

A sikeres reakciók (I. táblázat XXIV. és XXV. kísérlet) végterméke teljesen tiszta α -biozid. Forró alkoholból lehülés közben nagyon szép kristályokban válik ki. Redukáló képessége egyáltalában nincsen. Forgató képessége és olvadáspontja tökéletesen megegyezik a szakirodalomban ismertetett termék adataival.¹

Az alkoholos kristályosítások után megkapott anyag mennyisége még a legjobb reakciók esetében is messze maradt az elméletileg számított termeléstől. Annak eldöntésére, hogy a hiányzó anyag mi, feldolgoztam az átkristályosítások alkoholos anyalúgkait. Az oldatokat

¹ Zemplén Géza és Gerecs Árpád: Ber. 63, 2720 (1930); Zemplén Géza és Csűrös Zoltán: Ber. 64, 993 (1931).

I. T á b-

Jelzés	Cellobióz acetát gr	Mercuribromid HgBr ₂		Hidrogénbromid HBr		Alkohol		Forralási idő	Termelés gr	Termelés o/o
		gr	gr mol	gr	gr mol	gr	gr mol			
III.	5	1,46	$\frac{1}{2} + 10\%$	0,8	$1 \text{ mol} + 25\%$	0,7	$1 \text{ mol} + 100\%$	1 óra	0,7	14,3
I.	5	1,46	„ „	0,4	68,4 $\%$	0,7	„ „	„	0,7	14,3
II.	5	1,46	„ „	0,4	68,4 „	0,7	„ „	„	0,65	14
IV.	5	1,46	„ „	0,2	34,2 „	0,7	„ „	„	0,8	16,3
VI.	5	1,46	„ „	0,136	22,8 „	0,7	„ „	„	0,9	18,4
V.	5	1,46	„ „	0,068	11,4 „	0,7	„ „	„	0,7	14,3
VII.	5	1,46	„ „	0,2	34,2 „	0,7	„ „	20 perc	0,7	14,3
VIII.	5	—	—	0,2	34,2 „	0,7	„ „	1 óra	—	—
IX.	5	—	—	0,34	45,6 „	0,7	„ „	„	—	—
XV.	5	0,2	—	0,2	34,2 „	0,7	„ „	„	1,1	22,5
XVI.	5	0,7	$\frac{1}{4}$ mol	0,2	34,2 „	0,7	„ „	„	0,8	16,3
XVII.	5	1,1	—	0,2	34,2 „	0,7	„ „	„	0,7	14,3
XVIII.	5	1,46	$\frac{1}{2} \text{ mol} + 10\%$	0,2	34,2 „	0,7	„ „	„	0,9	18,4
XVIII. alkoholos anyalúgijából:									1,7	34,7
XIX.	5	1,46	$\frac{1}{2} \text{ mol} + 10\%$	0,2	34,2 $\%$	0,7	„ „	„	0,8	16,3
XIX. alkoholos anyalúgijából:									2,3	28,7
XXI.	5	1,46	$\frac{1}{2} \text{ mol} + 10\%$	0,2	34,2 $\%$	0,7	„ „	$\frac{1}{2}$ óra	0,9	18,4
XXIII.	10	2,9	„ „	0,2	17,1 „	1,4	„ „	1 óra	—	—
XXIV.	10	2,9	„ „	0,4	34,2 „	1,4	„ „	„	3,0	30,6
XXV.	10	2,9	„ „	0,4	34,2 „	1,4	„ „	„	3,5	35,7
XXV. alkoholos anyalúgijából:									2,2	22,4
XXII.	5	1,46	$\frac{1}{2} \text{ mol} + 10\%$	0,2	34,2 $\%$	—	—	„	3,5	70
XXVI.	10	2,9	„ „	0,4	34,2 „	1,4	$1 \text{ mol} + 100\%$	„	3,0	30,6

l á z a t.

Redukáló képesség %-ban	$[\alpha]_D$ kloro- formban	Olvasás- pont	Oldószer	
6,7	—	—	60 cm ³ abs. benzol	
3,8	—	—	„	
5,2	—	—	„	3 csepp jégecettel
0,3	+ 57,9°	—	„	
0	+ 57,3°	—	„	
2,3	—	—	„	
15,2	—	—	„	
—	—	—	„	változatlan acetát
—	—	—	„	„ „
16,1	—	—	„	
5,0	—	—	„	
2,6	—	—	„	
0	—	—	„	
0	+ 39,9°	—	—	
0	+ 58,6°	174—175°	60 cm ³ abs. kloroform	
0	+ 51,0°	—	—	{ 2,3 g 2 × alkoholból kristályosítva = 1,1 g Red. = 0%. $[\alpha]_D = + 57,56^\circ$
7,7	—	—	60 cm ³ abs. kloroform	
—	—	—	kloroform	változatlan acetát
0	+ 56,2°	—	„	kimosás nélkül acetilezve
0	+ 57,03°	179—180°	„	kimosva és acetilezve
0	+ 47,1°	—	—	
—	+ 42,9°	218—219°	kloroform	változatlan
0	+ 57,9°	—	„	

II. Táblázat.

Jelzés	Cellobióz acetát gr	Mercuribromid HgBr ₂		Hidrogénbromid HBr		Alkohol		Forralási idő	Termelés gr	Termelés o/o
		gr	gr mol	gr	gr mol	gr	gr mol			
X.	5	1,46	$\frac{1}{2}$ mol + 10 ⁰ /o	0,34	45,6 ⁰ /o	5	1,400 ⁰ /o	1 óra	0,5	—
XI.	5	1,46	„ „	0,2	34,2 „	5	„	„	2,0	—
XII.	5	1,46	„ „	—	—	5	„	„	—	—
XIII.	5	2,8	1 mol + 10 ⁰ /o	—	—	5	„	„	—	—
XIV.	5	1,46	$\frac{1}{2}$ mol + 10 ⁰ /o	0,068	11,4 „	5	„	„	—	—
XX.	5	1,46	„ „	0,2	34,2 „	—	—	„	—	—

III. Táblázat.

I.	5	1,46	$\frac{1}{2}$ mol + 10 ⁰ /o	0,2	34,2 ⁰ /o	0,7	1 mol + 100 ⁰ /o	1 óra	1,7	34,7
I. alkoholos anyalúgjból:									1,0	20
II.	5	1,46	$\frac{1}{2}$ mol + 10 ⁰ /o	0,2	34,2 ⁰ /o	—	—	„	0,3	6,1
II. anyalúgból, acetilezve:									4,0	80
III.	5	1,46	$\frac{1}{2}$ mol + 10 ⁰ /o	0,2	34,2 ⁰ /o	—	—	„	2,0	40
III. anyalúgból, acetilezve:									1,6	32

IV. Táblázat. Forgatási próbák

I.	5β	1,5	$\frac{1}{2}$ mol + 10 ⁰ /o	0,2	34,2 ⁰ /o	—	—	1 óra	3,9	78
II.	5β	1,5	„ „	—	—	—	—	„	—	—
V.	5β	—	—	0,2	34,2 „	—	—	„	—	—
VI.	5β	—	—	0,2	34,2 „	0,35	$\frac{1}{2}$ mol	„	—	—
III.	5β	1,5	$\frac{1}{2}$ mol + 10 ⁰ /o	0,2	34,2 „	0,35	„	„	—	—
IV.	5α	1,5	„ „	0,2	34,2 „	—	—	„	2,0	40

Sok alkohollal.

Redukáló képesség ‰-ban	$[\alpha]_D$ kloro- formban	Olvasás- pont	Oldószer	
31,4	—	—	60 cm ³ abs. benzol	
12,1	—	—	"	
—	—	—	"	változatlan acetát
—	—	—	"	" "
—	—	—	"	" "
—	—	—	abszolút alkoholban	" "

 β -cellobióz-acetáttal.

0	+ 57,0°	177—178°	60 cm ³ abs. benzol	α -cellobiozid-acetát
0	+ 43,0°	—	—	
6,8	—	—	alkoholban	
22,1	+ 20,6°	—	—	
—	+ 41,99°	218—219°	benzol	α -acetát
31,4	+ 3,53°	—	—	α - és β -acetát keverék.

etil-cellobiozid-acetáttal.

0	+ 44,4°	165—166°	abszolút benzol	$\alpha = + 2,2^\circ$, oldaté
—	—	—	"	$\alpha = - 2,45^\circ$, "
—	—	—	"	$\alpha = - 2,75^\circ$, "
—	—	—	"	$\alpha = - 2,50^\circ$, "
—	—	—	"	$\alpha = + 2,30^\circ$, "
0	+ 58,1°	—	alkoholban	változatlan

csökkentett nyomáson teljesen szárazra bepárolva a maradékot vízmentes nátriumacetáttal és ecetsavanhidriddel acetileztem meg. Vízbbe öntve olajos anyag vált ki, megújított víz alatt üvegbottal szétnyomkodva lassankint megkeményedett, majd finom pelyhekké ment szét. Ez úton tekintélyes mennyiségű anyaghoz lehetett jutni. A terméket megvizsgálva azt találtam, hogy redukáló képessége egyáltalában nincsen. Forgató képessége a tiszta α -etil-cellobiozid acetátjáénál jóval alacsonyabb. A termék α - és β -etil cellobiozid acetát keveréke. Túlnyomó benne az α -származék mennyisége.

Ugyanilyen nem redukáló, de alacsonyabb keverék forgatást mutató terméket lehetett kapni a β -cellobioz acetáttal végrehajtott kísérlet alkoholos anyalúgjainak feldolgozásával, mint az a III. táblázat I. számú kísérletéből látható. Ezek szerint a kísérletek szerint tehát akár α -, akár β -oktaacetil cellobioz volt a kiindulási anyag, a feldolgozás végén mindig ugyanaz az α -etil cellobiozid acetát kristályosodott ki, sőt, a kristályosítási anyalúgok feldolgozásával ugyanolyan cellobiozid keverékhez lehetett jutni.

Abból az érdekes tényből, hogy az ellentétes forgatóképességű két kiindulási anyagból ugyanahoz a végtermékhez lehetett jutni és hogy az alkoholos anyalúgokból mindkét esetben alacsonyabb forgató képességű termékeket lehetett elkülöníteni, arra lehetett következtetni, hogy az átalakulás konfiguráció változással jár. Ennek eldöntésére forgatási próbákat végeztem egyrészt etil-cellobiozid acetáttal, másrészt β -oktaacetil cellobiozzal.

Az etil-cellobiozid acetáttal végzett kísérletek a IV. táblázatban vannak összefoglalva. A táblázat szerint tiszta benzolos oldatban, esetleg kicsiny mennyiségű alkohol jelenlétében a heptaacetil- β -etil cellobiozid mercuribromid és brómhidrogén együttes hatására nagyrésztben átfordul α -termékké. Az ilyen, részben átfordult termék a két alkotórész forgatóképességei közé eső keverék forgatást mutat. Olyan körülmények között tehát, melyek között a biozid képződés végbe megy, a β -forma nem állandó, hanem α -ba alakul át.

Érdekes az, hogy az átfordulás is pont ugyanazokhoz a feltételekhez van kötve, mint maga a kapcsolódás, vagyis bizonyos meghatározott mennyiségű mercuribromid és hidrogénbromid együttes jelenlétéhez. A II. V. és VI. számú kísérletek szerint a két anyag közül bármelyik is hiányzik, az átfordulás elmarad. Alkoholmentes, vagy igen kevés alkoholtartalmú oldatban tehát a β -biozid α -ba fordul át. Meg akartam állapítani, hogy sok alkohol jelenlétében nem megy-e az ellentétes folyamat végbe. Ezért alkoholban oldott α -etil-cellobiozid acetátot igyekeztem mercuribromid és hidrogénbromid hatásának kitenni. Eredmény, vagyis átfordulás azonban nem mutatkozott. Valószínűleg azért, amiért a kapcsolódás sem megy sok alkohol jelenlétében, vagyis azért, mert ilyen oldatban a brómhidrogén elpusztul és ezért hatását kifejtteni nem képes.

Megkísérletem a β -cellobioz acetátot is átfordítani. A III. táblázat III. kísérlete szerint benzolos oldatban, mercuribromid és brómhidrogén hatására túlnyomó nagy részben át is fordul az α -formába. Ez az α -forma, nehéz oldhatósága miatt, a reakció keverékéből jól és tiszta állapotban el is különíthető. A kristályosítási anyalúgokból

még ki lehetett nyerni egy olyan terméket, ami keverék forgatást mutatott.

Fenti forgatási próbák arra engednek következtetni, hogy a biozid kapcsolódás létrejöttékor konfiguráció változás megy végbe. Ennek következtében α -acetátból β -biozid-acetát, β -acetátból pedig α -biozid acetát keletkezik. Mivel azonban a kepződési körülmények között a β -biozid nem állandó, azért ez is átfordul α -formába. Eszerint β -acetátból teljesen tiszta acetilezett α -biozidot kellene kapni, mert belőle csak ez az állandó alak keletkezhet. Mégis, a vele végrehajtott reakcióban nem tiszta α -biozid a végtermék, hanem keletkezik belőle β -származék is. Ennek oka az, hogy ilyen körülmények között maga a kiindulási β -cellobióz acetát sem állandó. A hosszú ideig tartó reakció lefolyása alatt ugyanis egy része átalakul α -acetáttá, a kapcsolódás során ebből β -biozid keletkezik s ez nem fordul át teljesen α -származékba. Az mindenesetre biztos, hogy brómhidrogén és mercuribromid együttes hatására úgy a cellobióz, mint az etil-cellobiozid acetátjainak β -formája túlnyomó nagy részben átfordul az α -alakba.

El kellett döntenie azt is, hogy a kapcsolás nem megy-e valamilyen közbeeső terméken keresztül. Olyan közbeeső terméken keresztül, ami a mercuribromid és brómhidrogén hatására keletkezhetne. Az erre irányuló vizsgálatok azt bizonyították, hogy ilyen közbeeső termék nem lép fel. Erre mutat az I. táblázat XXII. számú kísérlete, amelyben a kiindulási α -cellobióz acetát alkoholmentes oldószerben a higanybromid és brómhidrogén együttes hatására sem változott meg. Ugyanezt bizonyítja a III. táblázat III. számú kísérlete is. Ebben β -oktaacetil cellobiózból a fentivel teljesen megegyező körülmények közt α -acetát, illetőleg α - és β -acetát keveréke keletkezik.

Az átforduláson kívül az acetát semmiféle más átalakulást nem szenved, nem lesz belőle acetohalogén cukor.

A fentiekben tisztázott reakció folyamán tehát szabad cukoracetátok mercuribromid és brómhidrogén együttes hatására, kevés alkohol jelenlétében, átalakulnak glükózid típusú vegyületekké. Azok között a körülmények között, amelyek mellett a reakció egyáltalában keresztülvihető, úgy a cukor acetátnak, mint a glükózid acetátnak csak az egyik, még pedig α -formája állandó. A β -forma, ilyen körülmények között mindig átfordul α -alakba. Ezért tehát a reakció végterméke mindig csak α alak lehet. Az átalakulás látszólag közbeeső vegyület keletkezése nélkül megy végbe. Ebben az esetben a higany- és hidrogénbromid hatása pusztán katalitikus lenne. Ez ellen szól az, hogy belőlük az átalakuláshoz pontosan megszabott mennyiségek szükségesek.

Az eljárás minden eddigi, α -kapcsolású glükózidot adó eljárásnál előnyösebb. Nagy előnye, hogy magából a cukoracetátból indul ki. Elmarad az átalakítás acetobrom származékba. Azonkívül a kitermelés is jelentékenyen magasabb. A keletkezett α -származék nagyon szép kristályokban, teljesen tisztán kapható meg. Az átalakulás tökéletességét bizonyítja, hogy az anyag teljesen redukció mentes. Alkalmazási köre azonban nem korlátlan. Először is segítségével egyáltalában nem lehet β -származékokat előállítani. Ha ilyenekhez akarunk jutni, akkor okvetlenül acetohalogén cukrokból kell kiindulnunk és

azokat bármilyen ismert módon sok alkohol jelenlétében, vagy csak alkoholos oldatban átalakítanunk. Nem képes az eljárás cukoracetát és metilalkohol közötti α -kapcsolódás létesítésére sem. A metilalkohol ebből a szempontból egészen különleges helyzetet foglal el az alkoholok között. Minden első- és másodrendű alkoholra jó a módszer, vagyis azokra a vegyületekre, amelyekben a $-\text{CH}_2-\text{OH}$, illetőleg a $>\text{CH}-\text{OH}$ jellemző csoportok vannak meg. A metilalkohol is elsőrendű alkoholnak számít, de közöttük különleges helyzetet foglal el annál a körülménynél fogva, hogy benne az elsőrendű alkoholokra jellemző $-\text{CH}_2-\text{OH}$ csoport egy hidrogénhez van kötve: $\text{H}-\text{CH}_2-\text{OH}=\text{CH}_3-\text{OH}$. Ez a különbség más kémiai átalakulásokban is jelentkezik. Így például a metilalkoholnak — éppen különleges szerkezeténél fogva — egxel több oxidációs terméke van, mint bármely más elsőrendű alkoholnak. Ez a különleges helyzet okozhatja azt, hogy a kapcsolási módszer vele szemben csődöt mond. Hatástalan a módszer harmadrendű alkoholok esetében is. Ezek olyan vegyületek, amelyekre a $\geq\text{C}-\text{OH}$ csoport jellemző, vagyis bennök az alkoholos hidroxil csoport melletti szén atómon hidrogén atóm egyáltalában nincsen. Harmadrendű alkoholokat glükózid kapcsolásban cukrokhoz kötni különben egyetlen egy módszernek sem sikerült mind mostanáig. Harmadrendű alkoholokkal képezett glükózid típusú vegyület egyetlen egy sem ismeretes.

A mercuribromid és brómhidrogén hatására végbemenő átalakítást a kedvező körülmények pontos kidolgozása után megpróbáltam mercurikloriddal is végrehajtani. Hiába igyekeztem széles határok közt mozgó sósavgáz mennyiségek adagolásával a cukoracetátot az alkoholhoz kötni, ez egyáltalában nem sikerült. Nem sikerült még akkor sem, amikor mercuriklorid mellett hidrogénbromiddal próbálkoztam. A kétféle halogén származékok között lényegbevágó és semmiféle próbálkozással át nem hidalható különbözőség mutatkozott. Míg brómvegyületek — tehát mercuribromid és brómhidrogén — jelenlétében az összekapcsolódás aránylag elég könnyen és simán végbemegy, addig a klór megfelelő vegyületei, mercuriklorid és klórhidrogén ebben az irányban semmi befolyást nem képesek kifejteni. Ebből a szempontból a ferriklorid volt az összes eddig megvizsgált fémkloridok között az egyetlen olyan kivétel, amelyik glükózid előállításra alkalmasnak bizonyult. Önként kínálkozik itt az a feltevés, hogy esetleg más olyan fém is adódhat, amelyiknek bromidja felhasználható lesz erre a célra, hiszen más fém bromidja és kloridja közt is lehet akkora különbség ebben a tekintetben, mint a higany két megfelelő vegyülete között. Ebben az irányban még pozitív kísérleti eredményeim nincsenek.

A glükózidok előállítására jó módszerek egyúttal alkalmasak összetett cukrok szintézisére is. A fentiekben ismertetett eljárásokat a *Zemplén* laboratórium éppen azzal a céllal dolgozta ki, hogy segítségével ilyen összetett cukrok szintézisét tudja megvalósítani. A cukor kémiával foglalkozó kutató intézetek munkássága ugyanis az összetett cukrok szerkezetének sikeres megoldása után túlnyomó részben erre irányult. Sikerült is a különböző intézetekben egymás után egész sor ilyen, a természetben kisebb-nagyobb fontosságú és

jelentőségű szerepet játszó cukor szintézisét megvalósítani. A sikeres munkában a *Zemplén* laboratóriumnak is jelentékeny része van. Különböző kutatók, az ismeretes és fontos összetett cukrok mester-séges előállítására irányuló munkásságuk közben sok olyant is elő-állítottak, melyek a természetben elő sem fordulnak.

A szintézisekre irányuló kísérleteknek a legmakacsabbul állt ellent a cellobióz. Ez a kettős cukor a növényvilágban oly fontos célokat szolgáló cellulózzal van összefüggésben. A növényvilágnak ez az építő és védő anyaga a legnagyobb mennyiségekben keletkező szerves vegyület. Természetes állapotban is rendkívül sokféle felhasználásra alkalmas. Kémiai úton a járulékos kísérő anyagoktól megszabadítva, vagy pedig különböző származékaiba átalakítva kizárólagos, vagy részbeni nyersanyaga a műselyem-, különféle papíros- (pergament), film-, lakk-, robbanószer- és egyes műanyag előállításoknak (vulkánfeber).

A cellulóz, éppen rendkívüli fontossága miatt, már régóta foglalkoztatta a kutatókat. Szerkezetét hosszú évtizedek munkásságával sikerült is bizonyos mértékig felderíteni. Ez a munka súlyos nehézségekkel van összekötve és ezért csak lépésenkint juthatott előre. Így például már régóta ismeretes, hogy a cellulóz teljes hidrolizisekor glükóz keletkezik. Az átalakítást azonban csak újabban sikerült úgy megvalósítani, hogy mennyiségileg is biztos eredményt adjon. Erre pedig szükség volt, mert csak ez bizonyította, hogy a cellulóz *csak* glükózból áll. Egy másik régóta ismert jelenség, hogy a cellulóz kénsavas-acetsavanhidrides behatásra, egy acetolizisnek nevezett folyamat során, dextrinképződés közben, teljesen acetilezett cellobiózzá alakul át. Ebből az átalakulásból mindjárt arra következtettek, hogy a cellulóz cellobiózból épül fel, vagyis a glükóz molekulák előbb cellobióz alakban kapcsolódnak össze s ezek létesítik azután, valamilyen formában összekötődve, a cellulózt. Ez a nézet hosszú ideig uralkodott. Újabban Hess¹ emelt ellene kifogást. Bizonyos kísérletekre támaszkodva azt állította, hogy a cellulóz csak glükózból épül fel, még pedig úgy, hogy az egy molekula víz kilépésével keletkező valamilyen anhidro-glükóz létesíti azokat a molekula halmazokat, melyek a cellulóznak alapjai. A cellobióz szerinte nem közbeeső építő kő lett volna, hanem az acetolizis folyamán kapcsolódott volna össze két-két ilyen anhidro-glükóz cellobiózzá. Elméletét azóta tökéletesen megcáfolták. Cellulózból ugyanis nemcsak acetoliziskor keletkezik cellobióz, hanem más olyan kémiai behatás is van, amelynek során cellobiózhoz, vagy valamilyen származékához lehet jutni. Willstätter és Zechmeister² igen magas koncentrációjú sósav hatására cellulózból olyan termékeket kaptak, amelyek között nemcsak a két glükózból felépülő cellobiózt, hanem később olyan összetettebb poliszaccharidokat is el lehetett különíteni, melyek három, illetőleg négy molekula glükózból állanak. A három glükózból összetett triszaccharidot különben már Ost és Bertrand³ is meg tudták kapni, ugyancsak cellulózból kiindulva.

¹ Hess: Die Chemie der Cellulose. Leipzig, 1928.

² Willstätter és Zechmeister: Ber. 62, 722 (1929); Zechmeister és Tóth: Ber. 64, 854 (1931).

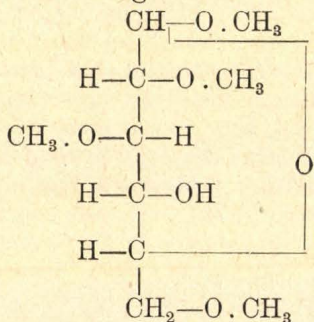
³ Ost: Zeitschr. Angew. Chem. 39, 1177 (1926); 43, 696 (1928); Bertrand és Benoist: Compt. rend. Acad. Sciences 176, 1583 (1923); 177, 85 (1923).

A teljesen metilezett cellulóz enyhe hidrolizise útján is el lehetett jutni a cellulózhoz, még pedig metilezett származékához.¹

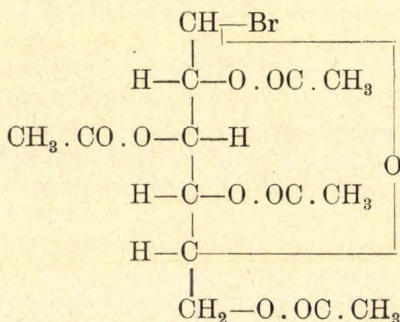
Ezen az alapon, a röntgenográfiai vizsgálatok segítségével, sikerült a cellulóz molekuláknak cellobiózból való felépítésére és a cellulóz molekulák belső elrendeződésére vonatkozólag bizonyos értékes következtetésekhez és megállapításokhoz eljutni.²

Az újabb kutatások tehát egybehangzóan megerősítették azt a régebbi véleményt, hogy a cellulóz tényleg cellobióz molekulákból van összetéve. Ez azután a cellobióz szerkezetével foglalkozó kutató munkáknak különleges jelentőséget biztosított. A megelőző közleményben részletesen ismertettem, hogy az egymástól különböző szerkezet megállapító eljárások egybehangzóan állapították meg a cellobióz szerkezetét. A szerkezet tökéletes bizonyítása után a kutatók igyekeztek a bióz szintézisét is megvalósítani. Ebben a törekvésükben egészen különleges nehézségekkel állottak szemben.

A cukroknak 1-es szénatomjukon halogénezett származékai, mint például az acetobróm glükóz, diaceton mannóz-1-klórhidrin és mások, köztudomás szerint igen alkalmasak a különböző glükozid szintézisekre. A halogénhidrogént megkötő különböző anyagok jelenlétében reakcióba lépnek az alkoholos komponensekkel. Ha ilyen komponensnek egy másik cukrot, vagy annak valamilyen alkalmas származékát használjuk, akkor összetett cukrokhoz jutunk. A cukrok végső helyzetben levő hidroxiljai, a primer és a félacetál hidroxilok aránylag könnyen felhasználhatók ilyen átalakításokra. A közbülső, másodrendű hidroxilok azonban erre a célra nehezen hozzáférhetőek. Alig egy-néhány ilyen kapcsolás ismeretes. A részben metilezett glükóz 4-es szénatomjában levő szabad hidroxil sikeres reakcióba vitelén alapszik a teljesen metilezett cellobióz szintézise,³ amit már ismertettem. Kiindulási anyagok voltak a 2,3,6-trimetil-metil glükozid (α és β keverék) és acetobróm glükóz:



2, 3, 6-trimetil-metil glükozid



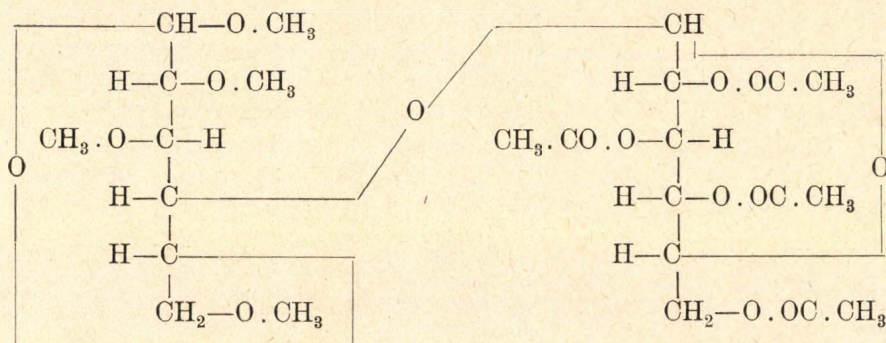
acetobróm glükóz

Higanyacetát hatására a két vegyület összekapcsolódott a következő cellobióz származék keletkezése közben:

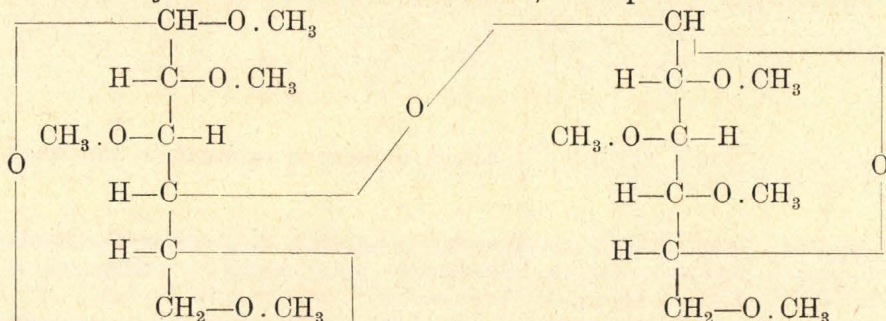
¹ Haworth, Hirst és Thomas: Nature 1930. szeptember 20; Freudenberg: Ber. 63, 1961 (1930).

² Meyer és Mark: Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe (1930), 163 oldal, Haworth: Union Internationale de Chimie, 10. ülés, Lüttich, 1930. (1. Pringsheim: Die Polysaccharide, 363. oldal).

³ Zemplén Géza: Ber. 63, 1820 (1930).



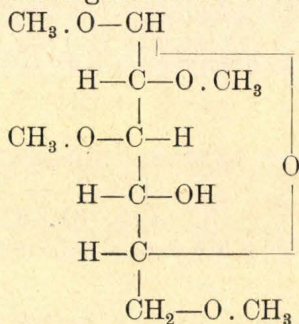
Dimetil szulfáttal lúgos közegben régrehajtott metilezés közben az acetil gyökök lehasadnak s helyükre metil csoportok kerülnek. Ez úton teljesen metilezett származékhoz, a heptametil metil cello-



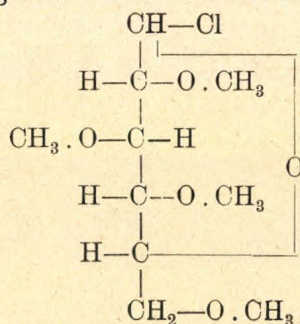
heptametil-metil-cellobiozid

biozidhoz lehetett jutni. A kiindulási α és β keverék 2,3,6-trimetil metil glükózid miatt itt is a két forma keveréke keletkezett és a termék emiatt nem kristályosodott.

Hasonló, 4-es hidroxilba való kapcsolás útján állította elő a metilezett cellobiózt *Freudenberg*¹ is. Egységes és kristályos 2,3,6-trimetil- β -metil-glükózidból² és tetrametil-glükóz-1-klórhidrinből indult ki:



2, 3, 6-trimetil- β -metil-glükózid



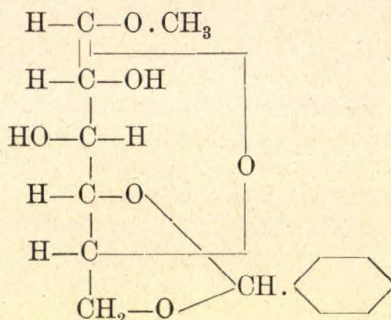
2, 3, 4, 6-tetrametil-glükóz-1-klórhidrin

¹ K. *Freudenberg*, C. C. *Andersen*, Y. *Go*, K. *Friedrich* és N. W. *Richtmayer*: Ber. **63**, 1961 (1930).

² H. *Schlubach* és K. *Moog*: Ber. **56**, 1957 (1923); H. *Schlubach* és H. *Firgau*: Ber. **59**, 2100 (1926).

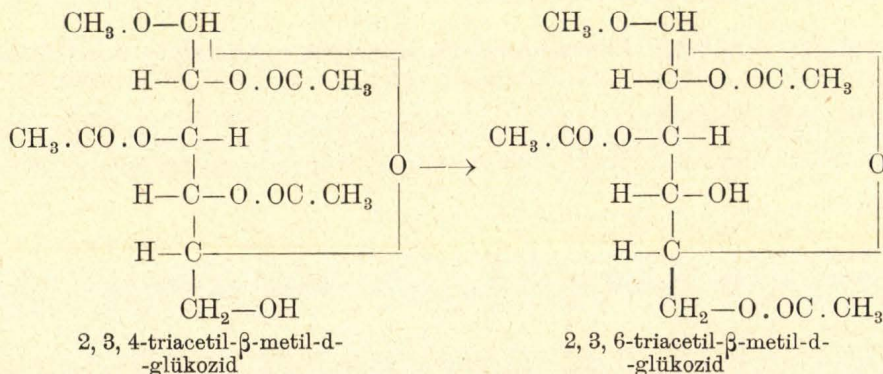
A két vegyületet ezüstkarbonát segítségével összekapcsolva teljesen metilezett cellobiózhoz jutott. A kiindulási trimetil-metil-glükózid egységes volta miatt nem keverék, hanem ugyancsak egységes β -származékot kapott s ezért a terméket sikerült kristályosítani is.

Ismeretes még egy ilyen, közbenső hidroxilon végrehajtott, kapcsolás is. A 4,6-benzal-metil-glükózid 2-es, vagy 3-as hidroxiljára lehetett acetobróm glükózt bekapcsolni s ez úton egy két glükózból



álló diszaccharidot előállítani.¹ Ebben a biózban azonban a kapcsolódás helye bizonytalan.

Különböző kutató intézetek, köztük a *Zemplén* laboratórium is, egész sor olyan glükóz származékot állítottak elő, melyeket mind cellobióz szintézisre akartak felhasználni. Ezek közül a származékok közül a legtöbbet ígérőnek látszott egy olyan glükóz származék, melynek közbenső hidroxiljai mind acetilekkel voltak lekötvve, csak épp a 4-es szénatomon levő volt szabad, vagyis éppen az, amelyikre a cellobióz szintéziséhez szükség van. Ezt a származékot *Helferich* állította elő.² 2, 3, 4-triacetil- β -metil-d-glükózidból indult ki.



Alkoholos oldatban kevés tized-normál káli-lug hatására acilvándorlás megy végbe. Az ezáltal létrejött termék összes hidroxilja le van kötve acetil gyökökkel, az egyetlen 4-es kivételével.

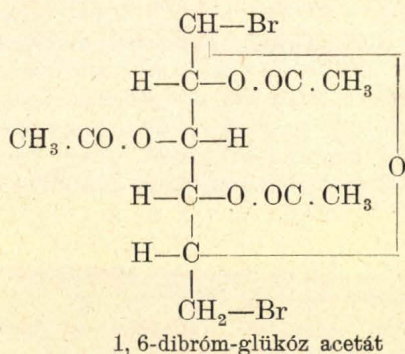
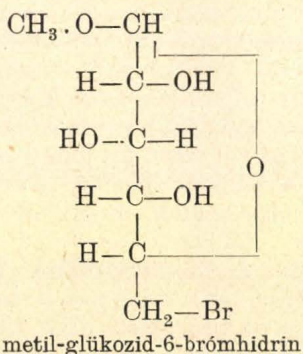
¹ K. Freudenberg, H. Toepffer és C. C. Andersen: Ber. 61, 1750 (1928).

² B. Helferich és H. Bredereck: Ber. 64, 2411. (1931).

Amennyire kedvezőnek és alkalmasnak látszott ez a cukor származék arra, hogy a szintézis kiinduló anyagául lehessen felhasználni, annyira alkalmatlannak bizonyult a kísérletek során. Hiába próbáltuk meg az ezüstoxidos, illetőleg karbonátos, majd a higanyacetátos módszerrel, semmi eredmény sem mutatkozott.

A mi próbálkozásainkkal körülbelül egyidőben történhettek azok a kísérletek, melyeket ugyanezzel a kiindulási anyaggal a *Helferich* laboratóriumban végeztek. Mint azt már előző közleményemben említettem, le is közölték a cellobióz ez úton megvalósított szintézisét.¹ De, mint azt ugyancsak említettem, az eljárás során kapott nevetéségesen kicsi mennyiségek és az ennek következtében hiányos identifikálás miatt a szintézis hitelt nem érdemel.

Ezekből a fentiekben ismertett sikeres és nem sikeres próbálkozásokból azt a következtetést lehetett levonni, hogy olyan származékok, melyekben csak egy közbenső hidroxil szabad, csak kivételesen, metil helyettesítések esetében, alkalmasak kapcsolásra. Valószínű, hogy a túlsúfolt szomszédság képezi azt az akadályt, ami miatt az egyetlen szabadon levő és a szomszédos, lekötött hidroxiloktól szinte elfödött — OH csoport kibújik a lekötésre alkalmazható körülmények közül. Olyan származékokat kerestünk tehát, amelyeken csak az 1-es szénatomon levő félacetál és a végső elsőrendű hidroxil csoport van lekötve. Jogosan lehetett ugyanis remélni, hogy az így létrejövő többféle bióz közt cellobióz is fog keletkezni. Ebben az esetben pedig a cellobióz igen jó, és a többi cukorét lényegesen felülmúló kristályosodási képessége folytán ki fog válni a sokféle termék közül. Az ez alapon megindult hosszas kísérletezés csak egy esetben hozott bizonyos eredményt. 1,6-dibrómglikóz acetátot sikerült higanyacetát segítségével bekapcsolni 1-metil-6-bróm glükózba, egy olyan glükóz származékba, melynek mindhárom közbülső hidroxilja szabad volt.

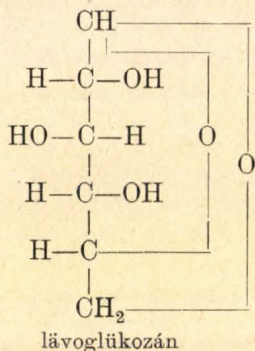


A reakció keverékből sikerült is egy szép terméket kikristályosítani. Az igen jó kristályosodási képesség alapján remélni lehetett, hogy az így elkülönített bióz származék a cellobiózzal függ össze, vagyis hogy a kapcsolódás a 4-es szénatomon ment végbe. Ez a remény azonban, mint azt már megelőzőleg ismertettem, a termék

¹ *B. Helferich és H. Bredereck: Ber. 64, 2411 (1931).*

további megvizsgálása során nem vált be. A szintézisben keletkező, 6-os és 12-es szénatómjain Br-tartalmú bióz nem cellobióz származék, a kapcsolódás valamelyik más hidroxilon történt meg.

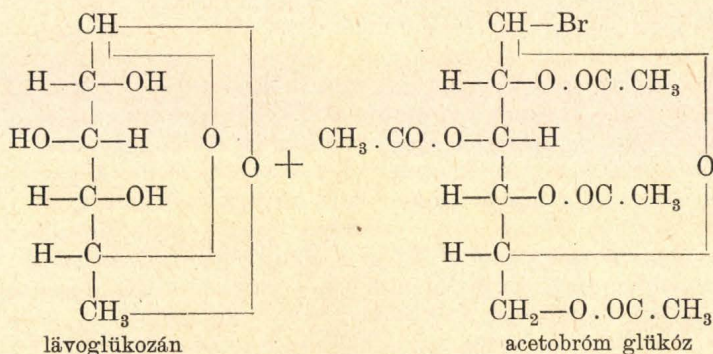
Ez után a nem sikerült kísérlet sorozat után már csak egy alkalmasnak látszó glükóz származék maradt, amelyhez reményt lehetett fűzni. Ez a lävoglükozán volt, az a glükóz anhidrid, amit keményítő csökkentett nyomáson való, magas hőfokon végzett desztillációjával lehet előállítani. 1-es és 6-os hidroxilja egy második lakton szerű hidban van lekötve. Közbenső 2-, 3- és 4-es hidroxilja szabad. Kap-



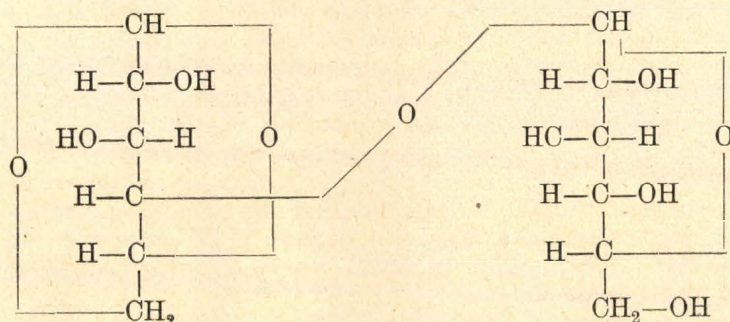
csolódás tehát csak ezeken a hidroxilokon mehet végbe. A három hidroxil mindegyikére két alakban (α és β) helyezkedhet rá a másik cukor. Ezen az úton hatféle termék jöhet létre. Itt is volt remény arra, hogy a sokféle lehetőség mellett a cellobióznak megfelelő összeköttetés is létrejön, hogy a kapcsolt cukorban a lävoglükozán második lakton hidját mérsékelt hidrolízissel, vagy valamilyen más úton (titáنتetrakloriddal)¹ fél lehet majd bontani anélkül, hogy a bióz felbomlana és végül, hogy a cellobióz ki tudna kristályosodni a bonyolult keverékből. Benzolos oldatban higanyacetáttal próbálkoztunk, mert akkor még az újabb módszerek közül csak ez volt teljesen kidolgozva. Hosszas próbálkozás után végre sikerült a reakció körülményeit úgy megváltoztatni, hogy bizonyos mértékű kapcsolódás már kétségtelenül végbement. Nagy nehézséget okozott az, hogy a lävoglükozán benzolban nem oldódik, csak a behatás közben ment egy része oldatba. Az így kapott termékek nem voltak még elég alkalmasak a további feldolgozásra. Olyan oldószer kerestünk tehát, amelyik képes nemcsak acetobróm glükózt és higanyacetátot, hanem lävoglükozánt is feloldani úgy, hogy benne az átalakulás is megtörténjék. Egész sor oldószer eredménytelen kipróbálása után arra az eredményre jutottunk, hogy már csak a dioxántól várhattunk valamit. Ez az utóbbi időkben használatba került oldószer egészen csodás sajátosságú. Meglehetősen semleges és alkoholtól benzinig minden szerves oldószerrel korlátlanul elegyíthető. Ennek megfelelően rengeteg vegyületet képes feloldani, így például az acetilezett cukrot is, meg a szabad vegyületet is. Beszerzési nehézségek miatt azonban csak

¹ Zemplén Géza és Csürös Zoltán: Ber. 62, 993 (1929).

igen kevés ilyen oldószer állott rendelkezésünkre s az ezirányú kísérletek csak igen lassan folytak, illetőleg már körülbelül másfél évvel ezelőtt abba is maradtak. Pedig ez az irány jó lett volna. Ezt bizonyítja *Freudenberg*¹ legújabb közleménye, amelvük a cellobióz sikeres szintézisét adja tudtúl. Ő is lävoglükózánból indult ki, és ő is dioxános oldatban tudott eredményt elérni. A szintézist ezütskarbonáttal



végezte el, vízelvonószerül pedig vízmentes magnéziumsulfátot



alkalmazott. A keletkezett biozanhidrid 1-6-os gyűrűjét 50 %-os kénsavval 20°-on sikerült úgy felhasítania, hogy közben a bióz nem hidrolizálódott szét. A reakció keverékből a cellobiózt úgy sikerült elkülönítenie, hogy az egész tömeget olyan ecetsavanhidrid-kénsav keverékben oldotta fel, amilyent a cellulóz acetolizására használnak. Napok alatt ki is kristályosodott a cellobióz, oktaacetátja alakjában.

Az egész szintézis annyira elmés, oly lelkiismeretes és alapos munka eredménye, hogy a nagyszerű sikerre kétségtelenül rászolgált. Egyetlen szépséghibája az, hogy a kiindulási lävoglükózán miatt a szintézis sikere jórészt a véletlentől is függött, és hogy emiatt nem bizonyítja a cellobióznak a szerkezet bizonyításokkal különben pontosan felderített szerkezetét.

¹ *K. Freudenberg és W. Nagai: Ber. 66, 27 (1933).*

A szaccharóz kristálytani vizsgálata IV.

Idegen anyagok befolyása vizes oldatban közönséges hőmérsékleten.

Vavrinecz Gábor-tól.

Habár a cukorgyártásban nem ritka jelenség a kristályok viseletének (habitusának) megváltozása, erre vonatkozó kutatások csak nagyon csekélyszámú kísérleti anyagot szolgáltatottak. Ezek is túlnyomórészt csupán a raffinóz befolyásának kiderítésére irányultak, úgyhogy a cukortartalmú növények ipari feldolgozásánál keletkező levekben előforduló idegen anyagok (amelyeket eredetükre és képződési módjukra való tekintet nélkül „nemcukor“-anyagoknak neveznek) kristályviseletet módosító hatásáról részletesen semmit sem tudunk.

A nemcukoranyagok részben a cukorrépából (-nádból stb.) kerülnek a levekbe, részben pedig a levek tisztítása végett adattak ezekhez, illetőleg a gyártási folyamat alatt keletkeztek az előbbieknél egymásra vagy a cukorra való hatása folytán. Ezek a vegyületek külön-külön és együttesen igen erős hatással vannak a cukorkristályok alakjára. Az e hatások felderítésére kidolgozott kísérleti tervnek egy fejezetét tárgyalja jelen közlemény, amelyben a közönséges hőmérsékleten végzett kristályosítási kísérleteket ismertettem.

A cukorrépában előforduló, valamint az ezekből keletkező vegyületek fontosabbjain kívül más, általam hozzáférhető vegyületeket is vontam a vizsgálatok körébe, azt a célt tartva szem előtt, hogy lehetőleg minél több gyök, illetve vegyület-típus legyen képviselve.

A kísérletek négy sorozatában a *nemcukor:cukor* molekularánya 1:10.000, 1:1000, 1:100, illetve 1:10 volt. Nem mindegyik nemcukor szerepel mind a négy sorozatban; a II. sorozat a legteljesebb, magasabb sorozatokból az egyes kísérleteket a nemcukor oldhatósági határa zárta ki.

A kristályosítandó cukoroldatot úgy készítettem, hogy közönséges hőmérsékleten, azaz 20°-on mintegy 10%-os túltelítettség (1,1-szeres túltelítettség) legyen. Minthogy a 20°-on telített szaccharóz-oldat 67,1

%-os, a készítenő oldat cukortartalma $\frac{67,1 \times 1,1}{67,1 \times 0,1 + 100} = 69,55$ %-nak

adódik. Ennek megfelelően kereken 70 %-os oldatot állítottam elő legtisztább finomítványból; a feloldást az anyag bomlékonysága miatt vízfürdőbe állított edényben végeztem s a kész oldatot sósavval és vízzel extrahált aktívszénen szűrtem át. A teljesen színtelen oldatot még azon melegen bőszájú üveg dugós üvegekbe mértem és az előre lemért, porított nemcukrot hozzáadva, annak feloldásáig ráztam (szükség esetén vízfürdőben való melegítés közben). Vizes oldat alakjában adagolt nemcukor (NH₃, stb.) esetében a hozzáadott vizet tekintetbe vettem az oldat összeállításánál. A készen összeállított próbákat közönséges hőmérsékletű helyiségben helyeztem el, ahol azok néhány óra alatt teljesen lehültek. A kristályosodás rendszerint 2—3 napon belül megindult, ellenkező esetben még 2—3 napot várva, néhány szem finom cukorliszttel oltottam be.

Egy-egy kísérlethez 135 cm³ oldatot mértem be, ez 136 g azaz 0,4 mol szaccharózt tartalmazott. Ennek megfelelően a bemért nem-cukoranyagok mennyisége a I–IV. sorozatokban 0,00004, 0,0004, 0,004, illetve 0,04 mol volt. Meghatározatlan molekulásúlyú vagy polymer anyagoknál (karamel, araban, dextrin, hydratopektin, pepton) a monomer molekulásúlyt, illetve a komponensek közepes molekulásúlyát vettem alapul.

I. Táblázat.

	Nemcukor	Sorozat			Nemcukor	Sorozat	
1	NaOH	I, II, III, IV	C *	47	Al ₂ (SO ₄) ₃	I, II, (III)	*
2	KOH	I, II, III, IV	C *	48	Fe ₂ (SO ₄) ₃	II, (III)	*
3	NH ₄ OH	I, II, III, IV	C	49	Na ₂ B ₄ O ₇	I, II, (III)	
4	Ca(OH) ₂	I, II, III	C *	50	HNa ₂ PO ₄	I, II, III	R *
5	Ba(OH) ₂	I, II, III	C *	51	H ₂ NH ₂ PO ₄	I, II, III	R *
6	Na ₂ S	I, II	C *	52	NH ₄ MgPO ₄	I, II	R *
7	LiCl	I, II, III, IV	R *	53	Vízüveg	II, (III)	R *
8	NaF	II, III	*	54	K ₃ Fe(CN) ₆	II, III	*
9	NaCl	I, II, III	R *	55	K ₄ Fe(CN) ₆	II, III	*
10	KCl	I, II, III	R *	56	Na-acetát	I, II, III	C *
11	KBr	II, III, IV	*	57	NH ₄ -"	I, (II)	C *
12	KJ	I, II, III	R *	58	Ca-"	II, III	C
13	NH ₄ Cl	I, II, III	C *	59	Pb-"	II, III	*
14	NH ₂ (OH)HCl	I, II, III	*	60	Na-palmitát	II	C
15	CaCl ₂	I, II, III	R *	61	Na-oleát	II, III	C *
16	BaCl ₂	I, II, III, (IV)	*	62	NH ₄ -oxalát	I, II, III	C *
17	MgCl ₂	II, III	R *	63	Ca-"	I, II	R *
18	ZnCl ₂	I, (II)	*	64	Ca-laktát	II, III	C *
19	MnCl ₂	II, III	*	65	Ca-tartarát	II, III	C *
20	CuCl ₂	II, (III)	*	66	K-	II, III	R *
21	HgCl ₂	II, III	*	67	K(SbO)-"	II, III	*
22	NaNO ₂	II, III	R *	68	d-cukorsavas HK	I, II, III	
23	NaNO ₃	I, II, III, IV	R *	69	" Ca	I, II, III	C *
24	KNO ₃	I, II, III, IV	R *	70	NH ₄ -citrát	I, II, III	C *
25	NH ₄ NO ₃	I, II, III, IV		71	Ca-	II	C *
26	Pb(NO ₃) ₂	II		72	Na-fenolát	I, II, III, IV	
27	UO ₂ (NO ₃) ₂	II, (III)	*	73	Na-o-nitrofenolát	II, III	*
28	NaBrO ₃	II, III, (IV)	*	74	Na-pikrát	II, (III)	*
29	KClO ₃	II, III, (IV)	*	75	CH ₃ O	I, II	*
30	KBrO ₃	II, III, (IV)	*	76	d-glükóz	II, III	R *
31	KSCN	I, II, III		77	d-galaktóz	II, III, IV	R *
32	Na ₂ CO ₃	I, II, III	C *	78	karamel (szaccharózból)	II, III	C
33	K ₂ CO ₃	I, II, III	C *	79	arabgummi	II	R
34	Na ₂ SO ₃	I	C	80	dextrin	II, III	C *
35	Na ₂ S ₂ O ₃	I, II, III	C *	81	Hydratopektin (répából)	I, II, (III)	C *
36	Na ₂ SO ₄	II, III	C *	82	hydrochinon	I, II, III, IV	*
37	Na ₂ WO ₄	I, II, III	*	83	Pyrogallol	II, III, IV	*
38	K ₂ SO ₄	I, II, III	C *	84	α-naftol	II	*
39	K ₂ CrO ₄	II, III, (IV)	*	85	szalicilsav	II	*
40	(NH ₄) ₂ MoO ₄	I, II, III	*	86	fenoltftalein	II	*
41	MgSO ₄	I, II, III, IV	C *	87	betain	I, II, III, IV	R *
42	ZnSO ₄	I, II, III, (IV)	*	88	pepton (Witte)	I, II, III	C *
43	FeSO ₄	I, II, III, (IV)	*	89	anilin szulfát	II	
44	CoSO ₄	II	*	90	acetanilid	II	*
45	NiSO ₄	II, III	*	91	o-toluolszulfamid	II	
46	CuSO ₄	I, II, (III)	*				

Minthogy a kipróbált 91 nemcukor mellől származó kristályok morfológiai statisztikája igen terjedelmes táblázatot igényelne, csupán az említésre méltóbb eseteket fogom kiemelni. Az alkalmazott nemcukoranyagok teljes jegyzékét az I. táblázat tartalmazza, amelyben az is fel van tüntetve, hogy ezek melyik sorozatban vettek részt. A répában és cukorgyári levekben előforduló anyagokat R, illetve C betű jelzi, csillaggal pedig azokat jelöltem, melyeket a következőkben külön is megemlítek.

A 91 nemcukorból e táblázat szerint az I. sorozatban 48, a másodikban 88, a harmadikban 65, a negyedikben 15 vett részt eredménnyel (a zárjelbe tett sorozat-szám azt jelenti, hogy a kísérlet valamely oknál fogva nem vezetett elemzhető kristályokhoz). Az előállított 216 kristálykészítményre nézve az egyes alakok helyi gyakoriságiszámát és kombinációs perszisztenciáját feltüntetni tetemes helyet igényelne, de nem is szükséges, mert ezek aránylag kevés esetben térnek el lényegesen a tiszta oldatból levált cukorkristályok megfelelő adataitól. Ez nem meglepő jelenség, mert mint láttuk a sűrűlében levő nemcukoranyagok hatása is csak magasabb hőmérsékleten érvényesült¹.

A megvizsgált kristálykészítményeken előforduló tizenegy egyszerű alak $a\ c\ p\ p'\ d\ r\ q\ o\ \omega\ q'\ f'$ közül az esetek túlnyomó részében csak az első nyolc lép fel, a többiek ritkán, amint ezt a formák lelőhelyi perszisztenciája* kifejezi:

Egyszerű alak	Előfordulások száma	Lelőhelyi perszisztencia F	Gyakoriság tiszta oldatban ²
a (100)	216	100	100
c (001)	216	100	100
p $1-(110)$	216	100	100
p' $a-(110)$	216	100	100
d (101)	175	81,0	50,4
r (101)	216	100	95,8
q $1-(011)$	197	91,2	70,8
o $1-(111)$	196	90,7	62,5
ω $1-(1\bar{1}\bar{1})$	8	3,7	12,5
q' $a-(011)$	1	0,5	—
f' $a-(210)$	1	0,5	4,2

Amint fentebb említettem, lényeges különbség a tiszta oldatból levált kristályokhoz képest nincs; általában a ritkább formák gyakoriságának növekedése állapítható meg, de ez sem kivétel nélkül. Egyes formák fellépésében mutatkozó eltolódások a következő esetekben voltak feltűnőbbek:

¹ M. Ch. F. 37 (1931) 153—154.

² loc. cit. 204.

* az egysz. alakok helyi gyakoriságának eddigi jelölése (L) helyett egyöntetűség kedvéért a Niggli által bevezetett H-t választva, a továbbfejlesztett statisztikai fogalmak logikus megjelölése következő lesz: a kombináció helyi gyakorisága H_k, lelőhelyi perszisztenciája pedig P_k.

A mellső féldóma *d* visszafejlődését több nemcukor idézi elő: $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (nagy hígításban), NaCl , KCl , KBr (nagy hígításban teljesen, közepesen alig), KJ (csak a legkisebb koncentrációban), NH_4Cl , $\text{NH}_2(\text{OH})\text{HCl}$, NaBrO_3 , KClO_3 , KBrO_3 , MgSO_4 , ZnSO_4 , FeSO_4 , dextrin.

A bal I. r. szfenoid *q* csak ritkán lép vissza $\text{Ba}(\text{CH})_2$, KCl és dextrin jelenlétében.

A bal mellső IV. r. szfenoid *o* fellépését hátráltatja: NaOH , KOH és LiCl az I. sorozatban, azonkívül kisebb mértékben más vegyületek is.

Némely nemcukor bizonyos ritkább egyszerű alakok megjelenését előmozdítja és pedig vagy a gyakoriságot emeli, vagy uralkodó formává teszi azokat. Ez különösen az egyébként szerény megjelenésű *o* lapon tűnik fel LiCl , MgSO_4 , ZnSO_4 , FeSO_4 , dextrin jelenlétében.

E jelenségekből általános következtetéseket vonni nem szabad; izomorf testek egymástól igen eltérően viselkedhetnek (mint pl. a kőso kristályosodásánál), habár némely esetben a hatásokban bizonyos hasonlatosság, sőt néha fokozatosság észlelhető (pl. KCl — KBr — KJ hatása az *o*-ra az I—III. sorozatban).

Az összes észlelt kombinációkat és azok gyakoriságát a 216 esetben helykimelés végett szintén nem közlöm, mindössze csak annak

II. Táblázat.

Kombinációk előfordulása és perszisztenciája a négy sorozatban.

Kom- bináció	S o r o z a t								I—IV. együtt	
	I.		II.		III.		IV.		elő- ford.	P _k
	elő- ford.	P _k	elő- ford.	P _k	elő- ford.	P _k	elő- ford.	P _k		
<i>acpp'</i>	7	14,6	12	13,6	11	16,9	2	13,3	32	14,8
<i>acpp'd</i>	1	2,1	3	3,4	1	1,5	1	6,7	6	2,8
<i>acpp'r</i>	13	27,1	27	30,7	14	21,5	3	20,0	57	26,4
<i>acpp'q</i>	2	4,2	6	6,8	1	1,5	1	6,7	10	4,6
<i>acpp'o</i>	2	4,2	11	12,5	8	12,3	—	—	21	9,7
<i>acpp'dr</i>	6	12,5	21	23,9	7	10,8	5	33,3	39	18,1
<i>acpp'dq</i>	—	—	1	1,1	1	1,5	—	—	2	0,9
<i>acpp'do</i>	—	—	6	6,8	2	3,1	—	—	8	3,7
<i>acpp'rq</i>	23	47,9	17	19,3	8	12,3	3	20,0	51	23,6
<i>acpp'ro</i>	13	27,1	35	39,8	37	56,9	2	13,3	87	40,3
<i>acpp'qo</i>	4	8,3	9	10,2	9	13,8	—	—	22	10,2
<i>acpp'drq</i>	16	33,3	21	23,9	9	13,8	6	40,0	52	24,1
<i>acpp'dro</i>	8	16,7	36	40,9	28	43,1	—	—	72	33,3
<i>acpp'dqo</i>	2	4,2	4	4,5	4	6,2	—	—	10	4,6
<i>acpp'rqo</i>	32	66,7	51	58,0	39	60,0	7	46,7	129	59,7
<i>acpp'drqo</i>	25	52,1	47	53,4	46	70,8	12	80,0	130	60,2
<i>acpp'drq_ω</i>	1	2,1	—	—	—	—	—	—	1	0,5
<i>acpp'droq'</i>	—	—	—	—	1	1,5	—	—	1	0,5
<i>acpp'rq_ω</i>	—	—	1	1,1	—	—	—	—	1	0,5
<i>acpp'drq_ωω</i>	2	4,2	2	2,3	1	1,5	1	6,7	6	2,8
<i>acpp'drq_ωf</i>	—	—	—	—	1	1,5	—	—	1	0,5
Észlelt kombiná- ciók száma	16		18		19		11		21	
Kísérletek száma	48		88		65		15		216	

megszámlálására szorítkozom, hogy az egyes kombinációk hány esetben léptek fel. A II. táblázatban az észlelt kombinációknak az egyes sorozatokban való fellépésének száma és az ebből számított lelőhelyi perszisztencia (P_k), vagyis az a szám van megadva, amely megmutatja, hogy 100 készítmény közül hányban fordul elő valamely kombináció. E táblázatból kitűnik, hogy némely összalakzat lelőhelyi perszisztenciája a négy sorozaton keresztül közel állandó, másoké ellenben a nemcukor koncentráció növekedésével együtt emelkedik, avagy csökken. A néha fokozatosan, néha egyenetlenül emelkedő, illetve csökkenő számok a IV. sorozatban erősebb eltérést szenvednek, amelyeket elegendőképpen megmagyaráz az a körülmény, hogy itt nem 40–88, hanem csak 15 eset szolgál a statisztika alapjául és ezekben is az oldat viszkozitása, amely néha a ragacsosságig, sőt kenőcszerűségig emelkedett, nagyon megnehezítette a kristályok rendes kifejlődését és lemosását.

Nem minden kombináció fordul elő mindegyik sorozatban. A négy sorozat összegezéséből számított átlagos perszisztencia-számok szembe-ötlően mutatják, hogy mely összalakzatok uralkodnak s melyek észlelhetők ritkábban; ez alapon az összalakzatokat három csoportba oszthatjuk:

- | | | |
|----------------------------|--------------|-----------------|
| 1. uralkodó összalakzatok, | $P_k > 50$, | számuk 2 |
| 2. gyakori | " " | $= 10-50$, " 8 |
| 3. ritka | " " | < 10 " 11 |

Hogy a ritka összalakzatok mely nemcukor jelenlétében fejlődnek ki, arra a III. táblázat ad feleletet. Figyelemreméltóan érdekes itt a NaF, Ba(OH)₂ és BaCl₂ gyakori szereplése, valamint az izomorf szulfátok (és chromátok, molybdátok, wolframátok) azonos hatása, amely nemcsak a kombinációk összetételében, hanem gyakoriságában is érvényesül. Ezek a kombinációk az őket tartalmazó kristálykészítményben magában is rendszerint többé-kevésbé ritkák, tehát helyi gyakoriságuk kicsiny.

$$\begin{array}{rcl}
 67 \text{ előfordulás közül } 56 \text{ esetben } H_k < 25 \\
 7 \quad " \quad " & = & 25-30 \\
 4 \quad " \quad " & > & 30
 \end{array}$$

A ritka összalakzatokat a bennük előforduló egyszerű alakok ritkasága szerint két alcsoportba oszthatjuk:

- a) ritka formákat (ω , q' , f') tartalmazók, számuk 5,
- b) csupa gyakori alaknak szokatlan társulása folytán keletkezők, számuk 6.

A ritka egyszerű alakokat tartalmazó kombinációk ritkaságát éppen ezen formák ritkasága idézi elő; a csupa gyakori alakból állóknál a ritkaságot egy és ugyanazon igen gyakori formának, a hátsó féldómának (r) hiánya okozza. Ez az egyszerű alak annyira fontos és néha erősen dominál, hogy a hiánya ritka s az ezt nélkülöző kristályok is csak elvétve fordulnak elő.

Ami a kristályok habitusát illeti, ez a legtöbb esetben zömök táblás, kissé megnyúlva a b-tengely irányában. Néha azonban erősebb hajlam mutatkozik vékonyabb táblák, avagy oszlopok képzésére.

III. Táblázat.

Ritka kombinációk és helyi gyakoriságuk H_k az egyes kristálykészítményben.

Kombináció	S o r o z a t			
	I.	II.	III.	IV.
<i>acpp'd</i>	NH ₄ -acetát 11,1	NaF 14,3 K(SbO)-tartarát 20,0 pepton 16,7	Ba(OH) ₂ 12,5	MgSO ₄ 25,0
<i>acpp'q</i>	NaCl 14,3 KJ 12,5	UO ₂ (NO ₃) ₂ 20,0 MgSO ₄ 16,7 CuSO ₄ 25,0 Fe ₂ (SO ₄) ₃ 16,7 fenolftalein 14,3 acetanilid 46,7	Na ₂ CO ₃ 25,0	pyro- gallol 70,0
<i>acpp'o</i>	ZnCl ₂ 42,8 KNO ₃ 14,3	NH ₄ Cl 14,3 HgCl ₂ 12,5 Na ₂ WO ₄ 16,7 K ₂ SO ₄ 9,1 (NH ₄) ₂ MoO ₄ 20,0 K ₃ Fe(CN) ₆ 11,1 H ₂ NH ₄ PO ₄ 20,0 Na-tartarát 14,3 K-„ 20,0 NH ₄ -citrát 25,0 d-galaktóz 25,0	BaCl ₂ 15,4 KBrO ₃ 9,1 Na ₂ S ₂ O ₃ 14,3 MgSO ₄ 7,1 ZnSO ₄ 7,7 HNa ₂ PO ₄ 20,0 o-nitrofenol-Na 12,5 dextrin 50,0	—
<i>acpp'dq</i>	—	MgSO ₄ 16,7	MnCl ₂ 12,5	—
<i>acpp'do</i>	—	Na ₂ S 14,3 NaF 14,3 CaCl ₂ 10,0 MgCl ₂ 25,0 Na ₂ WO ₄ 16,7 K ₂ CrO ₄ 11,1	Ba(OH) ₂ 37,5 MgSO ₄ 7,1	—
<i>acpp'dqo</i>	KNO ₃ 14,3 hydrato- pektin 10,0	NaF 14,3 MgCl ₂ 25,0 Na ₂ CO ₃ 12,5 HNa ₂ PO ₄ 14,3	Ba(OH) ₂ 12,5 BaCl ₂ 7,7 Ca-dl-laktát 14,3 d-galaktóz 10,0	—
<i>acpp'drq^ω</i>	d-cukor- savas-Ca 5,9	—	—	—
<i>acpp'droq'</i>	—	—	KNO ₃ 7,7	—
<i>acpp'rqo^ω</i>	—	BaCl ₂ 11,1	—	—
<i>acpp'drqo^ω</i>	K ₂ SO ₄ 11,1 hydrato- pektin 10,0	NH ₄ MgPO ₄ 10,0 Na-pikrát 16,7	MgSO ₄ 7,1	Na-feno- lát 14,3
<i>acpp'drqof</i>	—	—	MnCl ₂ 12,5	—

A kristályok rendszerint a *bal* pólussal, azaz a b-tengely *bal* végével vannak fennőve, ettől eltérő felnövesi mód igen ritkán észlelhető. Némely kísérletben feltűnő hajlam mutatkozik druzák, csillagok, avagy hypoparallel összenövesek létesítésére. Ezeket a viselet- és felnöves-beli sajátságokat, midőn a rendestől eltérnek, a IV. táblázatban foglaltam össze.

IV. Táblázat.

A kristályok habitusa, fel- és összenövési módja a rendestől eltérő esetekben.

		S o r o z a t			
		I.	II.	III.	IV.
Habitus	oszlopos a b-tengely szerint	—	Ca(OH) ₂ NaNO ₃	NiSO ₄ pyrogallol	KBr
	a (100) szerint	Ba(OH) ₂ Ca-oxalát	NaBrO ₃ NaNO ₂ Na ₂ SO ₄ K ₂ CrO ₄ Na-acetát Pb- Na-oleát CH ₂ O	—	—
	c (001) szerint	—	Na-acetát NH ₄ -oxalát Na-oleát	—	—
Felnövés	a (100) lapon	ZnCl ₂ d-cukorsavas Ca pepton	LiCl HgCl ₂ K ₂ CrO ₄ CoSO ₄ NiSO ₄ CH ₂ O Na-fenolát acetanilid	NH ₂ (OH)Cl d-glükóz	—
	c (001) lapon	—	HgCl ₂ acetanilid	K ₄ Fe(CN) ₆ NH ₄ -citrát	KOH [r (101) lapon is]
Csoportosulás	drúza	Na ₂ S	CaCl ₂ Pb-acetát Ca-oxalát d-cukorsavas Ca	NH ₄ -oxalát	—
	vegyesen	—	KOH betain	—	NaOH
	hypoparallel összenövés	—	Ca-citrát	NH ₄ -oxalát	—

Néhány érdekesebb kristályképződést a mellékelt ábrában mutatok be. 1. rajz: K₂CO₃ és MgSO₄ (mindkettő 1:10.000 hígításban) a *d* lap görbültségét idézi elő. E lap a kristály balvége felé eső részén kiszélesedik és az *o* lap felé görbül, anélkül, hogy azzal összefolyyna. E készítmények kristályai általában igen egyenetlenek, azért rosszul mérhetők. Egy, K₂CO₃ mellől származó kristály a következő szögadatokat szolgáltatta:

	mérés	számítás
<i>d</i> : <i>q</i>	44°30'	46°56'
<i>d</i> : <i>c</i>	29°12'	30°59'
<i>d</i> : <i>o</i>	31° 5'	32°48'

A *d* lap görbült részének egy helye a környező felület elmosódott széles reflexei között élesebben tükrözött; az ennek megfelelő hajlásszögek a következők (a mérések nyers adatait a fentebbi szögtáblázatban észlelhető rendellenességek mérvében korrigáltam):

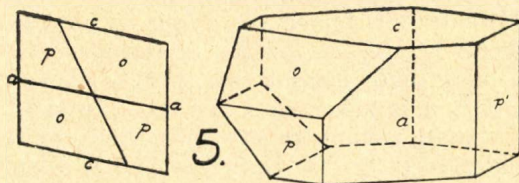
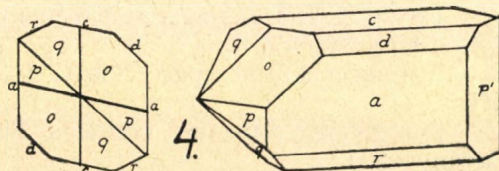
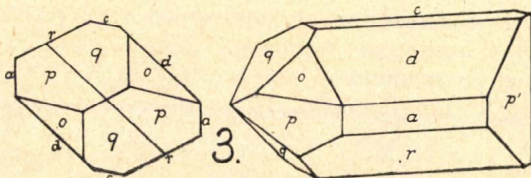
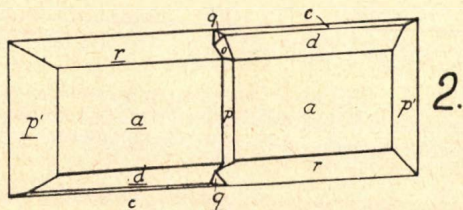
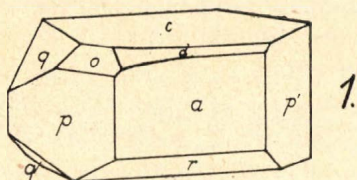
mérés		s z á m í t á s		
		12.1.12-re	13.1.13-ra	14.1.14-re
a laphoz	$45^{\circ}44'$	$40^{\circ}40,3'$	$46^{\circ}35,2'$	$46^{\circ}31,2'$
c „	$31^{\circ}33'$	$31^{\circ}59,0'$	$31^{\circ}51,3'$	$31^{\circ}43,5'$
d „	$7^{\circ}40'$	$8^{\circ}20,4'$	$7^{\circ}42,0'$	$7^{\circ}9,7'$
o „	$25^{\circ}8'$	$24^{\circ}27,7'$	$25^{\circ}6,1'$	$25^{\circ}38,4'$

A mért szögek legjobban egy (13.1.13) indexű lapnak felelnek meg (az egyenletlenségek és a lap fekvése miatt a d és o lapokhoz mért hajlásszögeknek van legnagyobb súlya). A d lapnak következetes (és különösen a K_2CO_3 -nál kivétel nélküli) görbültsége mindenesetre egy vagy több, a do zónába tartozó lap kiképződésére irányuló hajlamot árul el, hogy azonban ezek nem-e csak a d forma vicinálisai, az jelen anyag alapján még nem dönthető el.

A 2. rajzon látható ikerképződés azért érdekes, mert itt a vékonytáblás iker a b -tengely irányában van megnyúlva. Ikerkristályok a négy sorozatban csak elvétve fordulnak elő (a kristályosodás megindulásakor is közönséges hőmérséklet uralkodott!); ilyen szélesre megnyúlt ikrek azonban csak Na_2S , NH_4Cl és $FeSO_4$ mellett keletkeztek, akkor is csak egy-egy példányban (mindegyik esetben az 1:1000 hígítási kísérletben).

A két féldóma (d és r) uralkodó megjelenése ad jellegzetességet a KBr mellett képződött kristályoknak (arány 1:10). (3. rajz.) A bal szfenoid r is oly erősen fejlődött ki, hogy a bal pólus egyetlen csúcsban végződik.

Ugyancsak a bal pólus habitusát változtatja meg a bal mellső IV. r. szfenoid o nagymérvű dominálása, mely Na -acetát (1:100), valamint NH_4 -oxalát (1:1000 és 1:100) jelenlétében észlelhető. (4. rajz.)



Dextrin mellett (1:100) a d és q formák teljesen eltűnnek, r gyakran hiányzik; az o lap rendkívül erősen fejlődik ki és dominál a bal félprizma p fölött is, ezáltal egészen sajátos viseletet kölcsönöz e kristályoknak. (5. rajz.)

Formaldehyd (1:10.000) jelenlétében d és r dominál úgy, mint KBr (1:10) esetében; a kristályok viselete abban különbözik emezektől, hogy q és o állandó jelenlétük dacára csak igen kis lapocskákban fejlődtek ki.

Ugyancsak formaldehyd 1:1000 arányban már eltüntette a d lapot, a kristályok a c -tengely szerint megnyúlt és a lap szerint lapos táblák, q bal szfenoid erősebben fejlődött ki.

K(SbO)-tartarát 1:100 arányú hígításban a d lapok *jobbfele* kiszélesednek, enyhén görbültek.

A felsoroltakon kívül a következő esetben lépnek fel uralkodóan kifejlődő lapok:

NaOH	1:10	o	NiSO ₄	1:100	ac
Ba(OH) ₂	1:10000	a	Ca-oxalát	1:10000	q
LiCl	1:100	q	hydrochinon	1:10	d
MnCl ₂	1:1000	o	pepton	1:100	r
CuCl ₂	1:1000	$drqo$			

Az f' a.(210) félprizma csupán egyszer fordult elő MnCl₂ (1:100) esetében; ennek lapszögei a következők:

	mérés	számítás
$f':a$	31°11'	31°23,1'
q'	20° 0'	19°16,6'

Színeződés. A kristályok rendszerint színtelenek, átlátszóak, néha homályos felülettel, néha ellenben tiszta és fényes lapokkal. Némely nemicukor jelenlétében azonban a kristályok felülete, sőt belseje is megfestődött:

(NH₄)₂MoO₄ 1:1000 zöldes kristályok,
 (NH₄)₂MoO₄ 1:100 barna kristályok,
 HgCl₂ 1:100 barna zárványok,
 FeSO₄ 1:100 okkersárga bevonat,
 o-nitrofenol-nátrium 1:100 sárga kristályok,
 Na-pikrát 1:100 nyúlós barna tömegben legömbölyödött kristályok,
 pyrogallol 1:10 apró, színtelen kristályok, fekete foltokkal és zárványokkal.

Az oldat megbomlására több esetben lehetett következtetni. Háromértékű fémek sói erősen invertálnak; FeCl₃ pl. már a legnagyobb hígításban, az Al- és ferriszulfát pedig 1:100 koncentrációban. A kétértékű bázisok sói közül ZnCl₂ és UO₂(NO₃)₂ mutatta ezt a hatást, más sók csak 1:10 molaránynál, melynél a tökéletes feloldódás miatt sokáig kellett melegíteni az oldatokat s ezáltal a hatás fokozódott. Így pl. ZnSO₄ és FeSO₄ jelenlétében, mikor is az inverzió fémhydroxyd (avagy bázisos só) leválása mellett ment végbe.

Szerves vegyületek közül a fenol invertál észrevehetően, többértékű fenolok semmit. A gyenge szerves savak közül csupán a szabad szalicylsavat próbáltam ki, ez a kísérleti körülmények között nem invertált; NH_4 -acetát már 1:1000 arányban megakadályozta a kristályképződést.

CuCl_2 és CuSO_4 1:100 arányban oxydálta a cukrot Cu_2Cl_2 , ill. Cu_2O leválása mellett.

NaBrO_3 és KBrO_3 a legmagasabb koncentrációban erős oxydáló hatást fejt ki bróm felszabadulása közben, ugyancsak erősen oxydál KClO_3 is ebben a koncentrációban (1:10).

K_2CrO_4 (1:10) redukálódik s az oldat megzöldül; $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (1:100) szintén redukálódik s az oldatot kékre festi, a kristályokat pedig barnára.

Noha a bevezetésben említett és idézett tapasztalatok alapján nem volt várható, hogy a nemeukoranyagok közönséges hőmérsékleten jelentősebb befolyást gyakoroljanak a szaccharózkristályok viselkedésére, némely esetben mégis észrevehető, sőt feltűnő kiképződések figyelhetők meg. A részint folyamatban, részint előkészületben levő statisztikai adatgyűjtések, illetve kísérletek a nemeukoranyagoknak, mégpedig elsősorban a kalciumvegyületeknek magasabb hőmérsékleten megnyilvánuló hatását lesznek hivatva felderíteni.

Krystallographische Untersuchung der Saccharose, IV.

Die Versuche bilden 4 Serien, in welchen das Molekulverhältniss *Nichtzucker:Zucker* 1:10.000, bzw. 1:1000, 1:100, 1:10 betrug. Die Zuckerlösung war 70 %-ig, hatte also etwa 10 % Übersättigung. Es wurde getrachtet, neben den in der Rübe und Zuckerfabrik vorkommenden Nichtzuckerstoffen, Verbindungen möglichst vieler Elemente und Radikale zu den Versuchen heranzuziehen. In der I. Tabelle ist das Verzeichniss sämtlicher angewandter Lösungsgenossen, sowie deren Vorkommen in den I—IV. Serien zusammengestellt.

Im allgemeinen wurden nur kleine Einflüsse auf die Krystalltracht beobachtet (gew. Zimmertemperatur!), die Ausnahmefälle sind teilweise im Text, teilweise in den Tabellen vermerkt.

Ausführliche Übersetzung wird in der Zschr. f. d. Zuckerindustrie der Čechoslov. Rep. erscheinen.

G. Vavrinecz.

Vizsgálatok a 3-methylgallussavról.¹

Mauthner Nándor-tól.

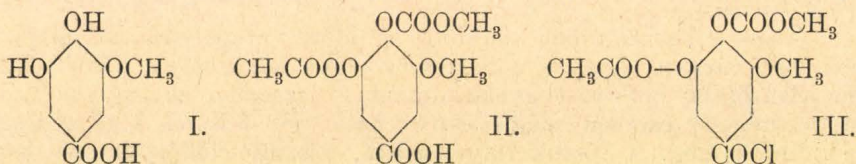
A 3-methylgallussavat (I) először *Vogl*² a vanillin nitrálása, ezt követő redukciója, az aminogyök kicserélése a hidroxilgyökökkel és végül az aldehidgyököknek a carboxylgyökké való átalakítása útján nyerte. A termelés igen rossz és mint a későbbi kutatók kísérletei beigazolták a termék is nagyon tisztátalan mert a *Vogl* által megadott olvadáspont 20 C°-al alacsonyabb a tiszta vegyület olvadáspontjánál. Ez eljárást követő *Fischer*³ féle módszer is igen körül-

¹ A budapesti Pázmány Péter tud. egyetem II. sz. kémiai intézetben készült dolgozat.

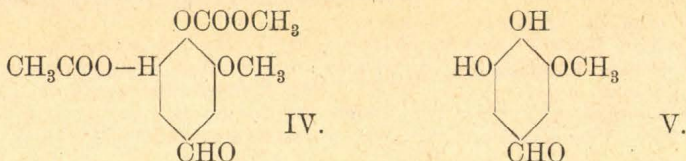
² Monatshefte 20, 397 (1899).

³ Ber. 46, 1123 (1913).

ményes és a reakciónál szükséges diazomethan miatt igen költséges is. Nagyon jó eredményeket szolgáltat *Bradley, Robinson* és *Schwarzenbach*¹ újabban ismertetett eljárása. E szerint gallussavmethylestert acetonos oldatban benzophenonchloriddal kondenzálunk 3 oxy 4, 5-diphenylendioxybenzolsavmethylesterré, ezután jodmethyllel methyláljuk és végül tömény sósavval a benzophenont lehasítjuk. Ez uton előállított sav igen tiszta. A 3-methylgallussav nagyobb érdekléssel bír mióta az utolsó évek kutatásai révén kitűnt, hogy az anthocyanidinek között a petünidin ugyanazon atomcsoportozatokat tartalmazza, mint a fentebbi vegyület. A gallusaldehydeke szintézisével foglalkozó előbbi vizsgálataim folytatásaképpen megkísértem a 3-methylgallusaldehyd előállítását. E célból a 3-methylgallussavat (I) chlorszénsavasmethyl-



lél lúgos oldatban kondenzáltam a dicarbomethoxy 3-methylgallussavvá (II). E savból foszforpentachlorid segítségével a dicarbomethoxy 3-methylgallussavchlorid képződött (III). A savchlorid katalitizises redukciójakor *Rosenmund* eljárása szerint a dicarbomethoxy 3-methylgallusaldehyd (IV) képződött. Nátronlúggal való elszappanosítás után a vegyületből hidrogén áramban a 3-methylgallusaldehyd (V) képződött:



Igy mind a hat, az elmélet szerint lehetséges, gallusaldehyd és methyl származékai ismeretesekek.

Kísérleti rész.

4, 5-Dicarbomethoxy 3-methylgallussav.

A fentebbi vegyület előállításához szükséges 3-methylgallussavat *Bradley, Robinson* és *Schwarzenbach*² eljárása szerint állítjuk elő. Az előállításához egyik komponens gyanánt szükséges gallussavmethylester úgy a sósavas, mint kénsavas esterifikációs eljárás szerint³ csak rossz termeléssel képződik. A legjobb eredményt még a következő módon kapjuk: 100 g gallussavat 240 cm³ tömény methylalkohollal öntünk le, 7 cm³ tömény kénsavat adunk hozzá és 10 óra hosszat a vízfürdön hevítjük. A reakcióelegyet ezután éjjelen át állni hagyjuk, az alkohol ledesztillálása nélkül 500 cm³ vízzel elegyít-

¹ Journ. chem. Loc. 1930, 793.

² loc. cit.

³ Hamburg Mon. 19, 594; Will. Ber. 21, 2022.

jük és többször 1 liter éterrel kirázzuk. Az éteres oldatot néhányszor híg nátriumbicarbondattal átrázzuk, chloralciummal szárítjuk és az oldószert ledesztilláljuk. Így 40 g gallussavmethylestert termelhetünk. 42 g gallussavmethylestert 19 cm³ pyridinben és 100 cm³ acetonban oldunk és 54 g benzophenonchlorid acetons (50 cm³) oldatával éjjelen át állni hagyjuk. A reakcióselegy feldolgozása után a nyersterméket benzolból átkristályosítjuk, miáltal 31 g 3-oxo-4, 5-diphenylmethylenedioxybenzoesavmethylestert kapunk.

A fentebbi vegyület 31·5 g-ját 140 cm³ methylalkoholban oldjuk, a lehűtött oldathoz 2·1 g fémes nátrium 50 cm³ tömény alkoholos oldatát adjuk és azután 10 cm³ jodmethylyt. Vízfürdőn való félórás hevítés után a methylezés befejeződött és az oldat lehűlésekor a levált terméket alkoholból átkristályosítjuk. Termelés 28 g. 28 g anyagot 120 cm³ tömény sósavval két óra hosszat visszafolyó hűtővel hevítünk, azután nátriumbicarbonattal közömbösítjük és szűrjük. Az oldat megsavanyításakor a 3-methylgallussav kiválik, melyet leszűrve meleg vízből kristályosítunk át. Termelés 9·5 g. Olvadási hőmérséklet 220 C° egyezően *Bradley, Robinson* és *Schwarzenbach*¹ szintűgy *Fischer*² adataival, tehát *Vogel*-nak³ 199—200 C°-os olvadáspont meghatározása túlalacsony.

4·7 g 3-methylgallussavat 77 cm³ n. nátronlúgban oldunk és hűtőkeverék segítségével az oldatot megfagyasztjuk. Ezután az oldathoz 4·7 g chlorszénsavasmethylyt 3 adagban 15 perc alatt hozzáadunk, miközben az oldatot mindig hevesen rázzuk és jól hűtjük. Hogy a carbomethoxylálást biztosan befejezzük, az oldatot jól lehűtjük. 12·8 cm³ 2 n. nátronlúgot adunk hozzá, meg 2·4 g chlorszénsavasmethylyt és még egyszer 15 percig rázzuk. Ezután hűtése közben 55 cm³ 2 n. kénsavval megsavanyítjuk. Az edény falainak egy üvegpálcikával való dörzsölése közben a carbomethoxyvegyület nemsokára megdermed. Jeges vízben rövid ideig való állás után leszűrjük és vízzel jól kimossuk. Meleg acetonban oldjuk, csontszénnel színtelenítjük és az oldatot vízzel elegyítjük miközben a termék szintelen tűkben válik ki amelyek 149—150 C°-on olvadnak.

4·340 mg anyag adott: 7·621 mg CO₂ és 1·690 mg H₂O-t.

A C₁₉H₁₂O₉ képlet alapján a számított értékek: C = 48·00 %, H = 4·00 %.

Kísérletileg talált értékek: C = 47·88 %, H = 4·32 %.

A vegyület alkoholos oldata vaschloriddal nem ad színreakciót. A termék könnyen oldódik acetonban és alkoholban.

4, 5-Dicarbomethoxy 3-methylgallussavchlorid.

A savnak chloriddá való átalakítása céljából 15 g savat 50 g száraz chloroformmal leöntünk és 11·5 g finomra porított foszforpentachloridot előbb közönséges hőmérsékleten adunk hozzá, majd 5 percig melegítjük vízfürdőn. A frakcionáló lombik elvezetőcsővét egy chloralciumcsővel szereljük fel, hogy a reakcióelegyet a külső nedvességtől megvédjük. Az illó termékeket ezután vakuumban 40

¹ loc. cit.

² loc. cit.

³ loc. cit.

C⁰-on leszivatjuk, a visszamaradó terméket 900 cm³ meleg ligroinban oldjuk fel. Jeges vízben rövid idei állás közben a chlorid kikristályosodik, amelyet leszűrünk. Termelés 80 %.

0.2315 g anyag adott: 0.1031 g AgCl-t. A C₁₂H₁₃O₃Cl képlet alapján a számított érték Cl = 11.14 %.

Kísérletileg talált érték: Cl = 10.97 %.

A chlorid ligroinból még egyszer átkristályosítva szintelen tüket képez, melyek 101–102 C⁰-on olvadnak.

4, 5-Dicarbomethoxy 3-methoxybenzaldehyd.

5 g chloridot feloldunk 15 cm³ meleg toluolban, 2 g palladium-bariumsulfátkatalizátort adunk hozzá és a redukálócsőben 7 óra hosszat száraz hidrogénáramot vezetünk az oldaton keresztül. Az oldat hőmérsékletét olajfürdő segítségével állandóan 110 C⁰-on tartjuk.

Ezután a katalizátort ráncos szűrőn leszűrjük és meleg benzollal jól kimossuk. Az oldószert vakuumban 40 C⁰-on ledesztiláljuk és a visszamaradó terméket vakuumexsiccatorban tömény kénsav felett szárítjuk. A carbomethoxy vegyületet nem tisztítjuk tovább, hanem mindjárt az alábbi módon elszappanosítjuk.

4, 5-Dioxy 3-methoxybenzaldehyd.

9.8 g dicarbomethoxyvegyületet feloldunk 100 cm³ alkoholban és egy háromnyílású *Woulf*-féle palackban, miután a levegőt hidrogénnel kiszorítottuk, 68.9 cm³ n. nátronlúgot hűtés közben lassacskán hozzáadunk. A reakcióelegyet egy óra hosszat közönséges hőmérsékleten állni hagyjuk, miközben folyton hidrogént vezetünk rajta keresztül. Ezután 74 cm³ 2 n. kénsavval az oldatot megsavanyítjuk és vakuumban 40 C⁰-on körülbelül fél térfogatára bepárologtatjuk. A kihűlt oldatot éterrel többször kivonjuk és az éteres oldatot nátriumsulfáttal szárítjuk. Az oldószert lepárlása után visszamaradó olaj nemsokára megdermed és további tisztítás céljából benzolból kristályosítjuk át. Termelés 5.7 g. Teljesen tisztán nyerjük az aldehidet ha éterben oldjuk és azt tömény vizes nátriumbiszulfitoldattal rázzuk át; a biszulfitoldatot megsavanyítjuk és éterrel kivonjuk.

4.210 mg anyag adott: 8.805 mg CO₂-t és 1.875 mg H₂O-t.

A C₈H₈O₄ képlet alapján számított értékek: C = 57.1 %, H = 4.8 %.

Kísérletileg talált értékek: C = 57.03 %, H = 4.95 %.

A 4, 5-dioxy 3-methoxybenzaldehyd benzolból szintelen tükből válik ki, amelyek 130–131 C⁰-on olvadnak, *Bradley, Robinson* és *Schwarzenbach* adataival egyezően, akik ezen aldehidet rövid ideje más úton előállították.

Az aldehid alkoholos oldata vaschloriddal zöld színreakciót ad. Az aldehid könnyen oldódik alkoholban és éterben. A vegyület hideg benzolban nehezen, melegben könnyen oldódik.

Az aldehid további jellemzése céljából még a p. nitrophenylhydrazonját állítottam elő.

1 g aldehidet feloldottam 20 cm³ 50 %-os ecetsavban és 1 g p. nitrophenylhydrazin ecetsavas (20 cm³ 50 %-os) oldatával elegyítettem. Rövid hevítés után a hidrazon kivált. Ezt további tisztítás céljából sok 50 %-os ecetsavból kristályosítottam át.

3.820 mg anyag adott: $0.4885 \text{ cm}^3 \text{ N (15}^\circ, 712 \text{ mm.)}$ A $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$ képlet alapján a számított érték: $\text{N} = 13.86 \%$.

Kísérletileg talált érték: $\text{N} = 14.00 \%$.

3-methylgallussavmethylester.

A fentebbi kísérletekkel kapcsolatban a 3-methylgallussavnak még ismeretlen methylesterjét állítottam elő. Előállítás módja a következő:

5 g 3-methylgallussavat 50 cm^3 tömény methylalkohollal leöntünk, negyed óra hosszat száraz sósavgázt vezetünk be, majd 5 óra hosszat a vízfürdőn hevítjük. Ezután az alkohol kétharmad részét ledesztilláljuk, vízzel elegyítjük és éterrel kivonjuk. Az éteres oldatot híg nátriumbicarbonatoldattal átrázzuk és nátriumsulfáttal szárítjuk. Az oldószer lepárlása után visszamaradó estert további tisztítás céljából benzol és ligroin keverékéből kristályosítjuk át.

3.86 mg anyag adott: 7.681 mg CO_2 -t és $1.970 \text{ mg H}_2\text{O}$ -t.

A $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$ képlet alapján számított értékek: $\text{C} = 54.54 \%$, $\text{H} = 5.5 \%$.

Kísérletileg talált értékek: $\text{C} = 54.27 \%$, $\text{H} = 5.6 \%$.

Az ester szintelen tűkben kristályosodik és $112\text{--}113^\circ\text{C}$ -on olvad. Az ester alkoholos oldata vaschlorid hatására kék színeződést mutat.

Untersuchungen über die 3-Methylgallussäure.

Die 3-Methylgallussäure war Zuerst von *Vogl*¹ durch Nitrierung des Vanilins, nachfolgende Reduktion, Austausch der Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe und Überführung der Aldehydgruppe in die Carboxylgruppe erhalten worden. Die Ausbeute bei diesem Verfahren ist sehr schlecht, und wie die Versuche späterer Forscher zeigten, ist die Substanz auch sehr unrein, da der von *Vogl* angegebene Schmelzpunkt um 20° niedriger ist als der reinen Verbindung. Das nachher von *Fischer*² empfohlene Verfahren ist auch umständlich und wegen der Verwendung von Diazomethan sehr kostspielig. Sehr gute Resultate lieferte das vor kurzem ausgegebene Verfahren von *Bradley, Robinson* und *Schwarzenbach*³. Nach diesem Verfahren wird Gallussauremethylester in acetonischer Lösung mit Benzophenonchlorid zum 3-oxy 4, 5-diphenylendioxybenzolsäuremethylester kondensiert, mit Jodmethyl methyliert und hierauf durch Kochen mit konz. Salzsäure das Benzophenon abgespalten. Die auf diesem Wege erhaltene Säure ist sehr rein. Viel größeres Interesse beansprucht diese Verbindung seitdem sich herausstellte, dass unter den Anthocyanidinen das Petunidin dieselben Atomgruppen enthält wie jene Säure. Zunächst führte ich in Fortsetzung meiner früheren Untersuchungen über die Synthese der Gallusaldehyde⁴ den Aufbau des 3-Methylgallusaldehydes aus. Zu diesem Zwecke wurde die 3-Methylgallussäure mit chlorkohlensaurem Methyl in alkalischer Lösung in die Dicarbomethoxy 3-methylgallussäure überführt. Aus dieser Säure entstand durch Einwirkung von Phosphor-pentachlorid das Dicarbomethoxy 3-methylgallussäurechlorid. Bei der katalytischen Reduktion nach dem Rosenmundschen Verfahren entstand daraus der Dicarbomethoxy-3-methylgallusaldehyd. Durch Verseifung mit Alkali im Wasserstoffstrom wurde daraus 3-Methylgallusaldehyd gewonnen. Hiemit sind sämtliche sechs nach der Theorie möglichen Gallusaldehyde bekannt. (Erschienen im Journ. für prakt. Chemie 133, 120 [1932].)

F. Mauthner.

¹ Monatshefte 20, 397 (1899).

² Ber. 46. 1123 (1913).

³ Journ. Chem. Soc. 137, 793 (1930).

⁴ F. Mauthner Ber. 41, 920 (1908); Ann. chem. 395, 273 (1913); Ann. chem. 449, 102 (1926); Journ. prakt. chemie 119, 306 (1928).

Ásványelemzések II.

Vavrinecz Gábor-tól.

Antimonit, Kisbányáról (Felsőbánya mellett, Szatmár megye). Világosszürke, erős fényű, sugarasan rostos gömbölyded halmazok; az egyes rostok hossza 1—3 mm (a).

Sphalerit, Kisbánya. Apró fényes hexaéderek és oktaéderek (b).

Sphalerit, Vaskő (Krassó-Szörény megye). Fenn- és bennőtt, 10—16 mm átmérőjű kristályok, melyeken (110) uralkodik, + (111) alárendeltebb; ikrek (111) szerint, a tetraéder lapjai által alkotott beugró szögekkel. Az ásvány színe sötét olajzöld; széttörve észrevenni, hogy a kristályok sötétebb barna színű magból és zöldessárga, átlátszó külső rétegből állanak. Gyenge viaszfény, friss törési felületen erős zsírfény. Társásványok: *galenit* apró közép-kristályokban (100) és (111), *pyrit* hintett szemecskékben és helyenkint *calcit* sárgás kristályokban (c).

Galenit, Kisbánya. Fennőtt hexaéderek, chalkopyrit és calcit társaságában (d).

Bournonit, Kisbánya. 2—6 mm hosszú oszlopok alkotta jellegzetes képződmények, gyenge fénnel, néhol futtatási színekkel. Némelyik darabon az ásvány fénytelen, mintha mállásnak indult volna. A vizsgálatok szerint azonban semmi különbség nincsen a fényes és a fénytelen külsejű előfordulás összetétele között. Egyik féleségben sem találtam arzént, nyomokban sem (e).

	a	b	c	d	e
Pb	0,21	0,20	0,67	85,62	42,34
Zn	—	56,03	65,49	—	0,04
Fe	0,15	10,78	2,51	0,09	0,27
Cu	—	—	—	+	12,80
Sb	71,24	—	—	0,18	24,44
S	28,33	33,78	32,19	13,14	19,58
kőzet	0,23	0,15	0,15	0,50	0,37
	100,16	100,94	101,01	99,53	99,84

Dolomit, a budai Mártonhegyről. a) Eredeti állapotban levő kemény, szívós dolomitszikla a Mártonhegy nyugati lejtőjét szegélyező Denevér-utca alsó szakaszának, azaz a Szúnyog-utca és Bürok-utca közé eső részének közepe tájáról, ahol a kőzet legkeményebb. b) Fehér porráeső dolomit. A Mártonhegy dolomitjának jelentékeny része ehhez az érdekes változathoz tartozik, amelyet az anyag homokszerű volta jellemez. A rögök gyenge nyomásra vagy ütésre porrá esnek szét; e nehéz kristályos por színe fehér vagy sárgásfehér, néhol szürkés árnyalattal. Ez a féleség, melyet az eredeti állapotát megtartott dolomitszikkalával átmeneti zóna köt össze, egykori hévforrások nyomait (geysirit) széles övben veszi körül. A megelemezett minta a Mártonhegy délkeleti oldalán lefutó Tamás-árok felső részéből való. c) Vörös dolomithomok; a hévforrások által átjárt és porszerűvé átkristályosodott kőzet némely hévforrás feltörési helyén haematittól vöröses színt

nyert. Hogy ez a haematit tényleg a hévvízből rakódott le a feltörés helyén, azt bizonyítja ezen színváltozat előfordulása; ugyanis, ahol a Denevér-utca fölötti meredek rét felső oldalát szegélyező geysirituskók által nyomjelzett törésvonal a Szűnyog-utcat metszi, ott az útbevágás két oldalát képező vakítófehér dolomithomok színe keskeny sárga átmenettel világos téglavörös színűvé változik. Ez a vörös féleség az út északi oldalán csupán egy keskeny elmosódó sávot képez, az út másik oldalán azonban több méternyi szélességben található.

	a	b	c
nedvesség 105°	—	0,03	0,02
„ 105—150°	0,06	0,10	0,11
kötött víz és szerves anyag	0,77	0,99	0,70
sósavban oldhatatlan SiO ₂	0,95	0,05	0,42
„ „ Fe ₂ O ₃	—	—	0,38
CaO	31,41	31,83	31,39
MgO	20,10	20,79	20,66
FeO	0,21	0,04	0,04
CO ₂	46,33	46,26	46,57
	99,83	100,09	100,29
MgCO ₃ mol.-arány	47,1	47,6	47,8
CaCO ₃	52,9	52,4	52,2

Mindkét homokszerű féleség jóval kevesebb kovasavat tartalmaz, mint az eredeti kőzet, ami a forrásvíz kioldó hatásának tulajdonítandó; a vörös változatban a fehérrel szemben több kovasavat és ezenkívül 0,38 % vasoxidot találtam. Ez a vasoxyd normál HCl-ban még *forráskor sem oldódik*. A vörös dolomithomokban talált kovasav és vasoxyd a kristályszemecskéket hártya alakjában vonja be; míg a fehér változat hideg, híg (körülbelül normál) sósavban egy óra alatt oldódik fel, addig a vörös féleségnek ugyanezen körülmények között 12 órára van szüksége a teljes oldódáshoz. A téglavörös színű oldási maradék mikroszkóp alatt a várt átlátszatlan vagy legalább is erősen színezett haematitkristálykák helyett csupán halvány, átlátszó-áttetsző foszlatnyokat mutat.

Ezek a tények *Scherf*¹ megállapításait támogatják, aki szerint a dolomit szétesése átkristályosodásnak (nem pedig nyomás okozta szétzúzódásnak) a következménye.

Mész-vas-gránát Vaskőről. *a)* Egy kristály töredéke, mely az eredetileg 6 cm-re becsülhető átmérőjű egyénnek kb. egyharmadrészét teszi. Uralkodó forma a (211) deltoidhuszonnégyes, alárendeltbb a rombtizenkettős (110). Törése egyenetlen, szemcsés; színe sötétzöld, vékonyabb élein áttetsző. Gyengén üvegfényű. A kristály lehető kimélése, valamint sok zárvány (pyrit és földpát) miatt csak kevés *tiszta* anyag állott az elemzés céljaira. *b)* Telérben fennőtt deltoidhuszonnégyesek (211), rovatkolva (110) szerint. Az egyének néhány mm nagyságúak, sötétbarnák; üvegfényűek, átlátszatlanok.

¹ Scherf, Hidrológiai Közlöny 2 (1922) 19—88 és 107—206.

		a			b		
SiO ₂	35,50%	0,590	3,09	35,43	0,590		3,03
Fe ₂ O ₃	30,5	0,191	1	31,19	0,195		1
FeO	—	—	—	2,35	0,033	} 0,587	3,05
CaO	33,9	0,605	3,17	30,99	0,553		
MgO	—	—	—	0,03	0,001		
	99,9			99,99			

Mineralanalysen, II.

Es wurden analysirt *Antimonit* von Kisbánya (bei Felsőbánya, Komitat Szatmár), *Sphalerit* von Kisbánya und Vaskő (Komitat Krassó-Szörény), *Galenit* und *Bournonit* von Kisbánya; ferner *Dolomitsfels* vom Martinsberg in Budapest, sowie weisser und roter *Dolomitsand* von daselbst, wobei die Zusammensetzungen die Theorie der durch Thermen hervorgerufene Unkristallisation des Geseiteins unterstützen; schliesslich zwei *Kalkeisengranate* von Vaskő.

G. Vavrinecz.

A Kir. Magyar Természettudományi Társulat kémiai szakosztályának 1933. évi január hó 31-én, február hó 28-án és március hó 28-án tartott 260., 261. és 262. ülése.

260. ülés. *Zemplén Géza* elnök üdvözölte a megjelenteket és felkérte *Csűrös Zoltánt*: „Ujabb glükózid szintézisek“ c. előadásának megtartására. (L. a jelen füzetben megjelent közleményt.) A nagy érdeklődéssel meghallgatott előadással a tárgysorozat ki volt merítve, ezért *Zemplén Géza* zárószavaival az ülés véget ért.

261. ülés. *Zemplén Géza* elnök üdvözölte az ülésen megjelent *Ilosvay Lajos* tiszteleti elnököt és vendégeket, majd *Ilosvay* Öngyméltóságának napirend előtti felszólalása következett, melyben azon óhajának adott kifejezést, hogy a magyar vegyészek ismét egy táborba tömörüljenek. Ezután *Gärtner Károly* tartott előadást: „A nikotin meghatározása dohányban és dohányfüstben“ címmel. Utána *Vásárhelyi László* és *Kónék Frigyes* szólaltak fel és kértek néhány felvilágosítást. Ezzel az ülés véget ért.

262. ülés. *Zemplén Géza* elnök az ülést megnyitotta és felkérte *Györki József* tagtársat: „A bauxitok hidratációja“ c. előadásának megtartására. Az előadás befejeztével *Gedeon Tihamér*, *Lányi Béla* és *Buzágh Aladár* hozzászólásai és előadó válaszai után elnök az ülést bezárta.

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le a féliv egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefeleenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszövegezés nélkül.**

Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegennyelvű kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelelenyomatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendő (Budapest, I. Szent Gellért tér 4.).

A Chemia-Ásványtani Szakosztály előadó üléseit (a nyári szünet kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvastatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki a dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendszer tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rend-**

szerint félóránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömört rövideggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék

ORGANIKUS CHEMIA

FELSŐBB TANULMÁNYOK

TÁMOGATÁSÁRA

ÍRTA

DR. ZECHMEISTER LÁSZLÓ

EGYETEMI TANÁR

I. kötet:

Alapismeretek. — Nyílt szénláncú vegyületek.

Terjedelme 254 oldal. Bolti ára 15 pengő.

II. kötet:

Gyűrűs és ismeretlen szerkezetű anyagok.

Terjedelme 324 oldal. Bolti ára 15 pengő.

Szakosztályunk tagjai és folyóiratunk olvasói bármelyik kötetet kedvezményes áron 12 P-ért, az egész munkát 30 P helyett 24 P-ért tetszőleges példányszámban portómentesen kapják, ha az összeget postautalványon beküldik az *Egyetemi Chemiai Intézet Pécs* (nem a szerző) címére.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS

TISZTELETI ELNÖK

ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV

SZARVASY IMRE

BUGARSZKY ISTVÁN

VARGA JÓZSEF

KARLOVSZKY GEYZA

'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1933. MÁJUS—AUGUSZTUS

XXXIX. ÉVFOLYAM. 5—8. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1933

TARTALOM.

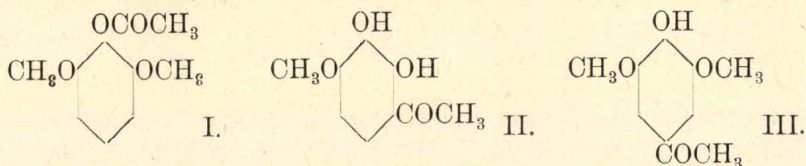
	Oldal
<i>Mauthner Nándor</i> : A benzoylchlorid behatása a dimethylpyrogallolra	57
— Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Dimethylpyrogallol	59
<i>Zechmeister L., Grassmann W. és Tóth G.</i> : Enzymhatások specificitásának elméletéhez	59
— Zur Theorie der Spezifität von Enzym-Wirkungen	64
<i>Rotini O. T. és Snassel F.</i> : A ferrihidroxid hidrogénperoxidbontó hatása	65
— Die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch die katalitische Wirkung des Ferrihydroxyds	72
<i>Lengyel Béla</i> : Az üveg szerkezete	73
— Die Struktur des Glases	81
<i>Vitéz Chohnoky László</i> : A paprika festékeinek koloriméteres meghatározása	82
— Verfahren zur Bestimmung der Paprika-Farbstoffe des Paprikas	86
<i>Csordás István</i> : Vasércpótló nyersanyagok vizsgálata	86
— Untersuchung minderwertiger Eisenerze	105
<i>Papp Elemér</i> : Moissan-féle vasolvadékok vizsgálata	106
— Untersuchung Moissan'scher Eisenschmelzen	122
<i>Zombory László</i> : Merkuro-, illetőleg klorid- és bromid-ionok meghatározása a Fajans-féle titrálási módszer alapján	123
— Über die Bestimmung der Merkuro-, bzw. Bromid- und Chloridionen	124

A benzoylchlorid behatása a dimethylpyrogallolra.¹

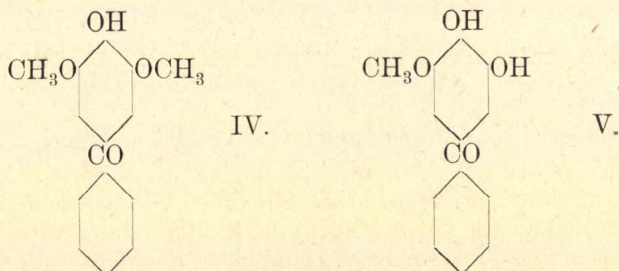
Mauthner Nándor-tól.

Érk. 1932. X. 29.

Rövid ideje, hogy közzétettem² egy vizsgálatomat, amely az acylgyök vándorlásával foglalkozott zinkklorid jelenlétében az acetyl-dimethylpyrogallolnál (I.), midőn nemcsak az acetylgyök vándorol a benzolmagba, hanem egyidejűleg egy methylgyök is kilép a vegyületből és monomethylgallacetophenon (II.) képződik. Ha ellenben az



acetyl-dimethylpyrogallolra (I.) nitrobenzolos oldatban aluminium-chlorid hat, úgy az acetylgyök más helyzetbe vándorol, mert ez esetben³ acetosyringon (III.) képződik. Több kísérletet találunk az irodalomban feljegyezve, amelyek az e csoportba tartozó vegyületnek, a benzoylsyringonnak (IV.) sikertelen szintézisére irányultak.



Hogy e vegyület szintézisét létesítsem, vizsgálat tárgyává tettem benzoylchloridnak dimethylpyrogallolra való hatását nitrobenzolos oldatban aluminiumchlorid jelenlétében. A reakciós termék beható vizsgálata kimutatta, hogy ez esetben a benzoylgyöknek a benzolmagba való belépésével egyidejűleg egy methylgyök is lehasad és dioxymethoxybenzophenon (V.) képződik.

¹ A budapesti Pázmány Péter tud. egyetem II. sz. kémiai intézetében készült dolgozat.

² Math. és Term. Értesítő 1928, 399; Journ. prakt. Chemie 118, 314 (1928).

³ Journ. prakt. Chemie 121, 255 (1929).

Kísérleti rész.

A reakció eszközlése céljából 20 g dimethylpyrogallolt feloldunk 100 g száraz nitrobenzolban, az oldatot jeges vízzel lehűtjük és fél óra alatt 12 g finomra porított alumíniumchloridot adunk hozzá. Ezután az oldathoz 20 g benzoylchloridot adagolunk kis részletekben fél óra leforgása alatt, miközben a chlorid minden egyes hozzáadásakor az oldatot jól összerázzuk és a hőmérsékletet állandóan $+2$ és $+3$ C° között tartjuk. Fontos, hogy az alumíniumchlorid és benzoylchlorid hozzáadagolásának fentebbi sorrendjét betartsuk, mert ellenkező esetben más vegyület képződik. A reakciós edényt higanyzárral látjuk el (a reakció közben keletkező nagy nyomás miatt) a küllégtől való elzárása céljából és 24 óra hosszat közönséges hőmérsékleten állni hagyjuk. Ezután a reakcióelegyet jégre öntjük, tömény sósavval megsavanyítjuk és 20 percig a vízfürdőn hevítjük. A reakcióelegyet ezután a nitrobenzol eltávolítására vízgőzzel desztilláljuk. A lombikban visszamaradó anyagot éterrel kivonjuk, az éteres oldatot kétszer 5 %-os natrium bicarbonatoldattal átrázzuk. Ezután az oldatot négyszer 7.5 %-os nátronlúggal átrázzuk és az egyesített lúgos kivonatokat sósavval megsavanyítjuk. Az éteres oldat sok benzoyldimethylpyrogallolt tartalmaz amely terméket e vegyülettel azonosítottam. A megsavanyított lúgos kivonatokat éterrel kioldjuk. Az éteres oldatot nátriumsulfáttal szárítjuk és az oldószer legnagyobb részét ledesztilláljuk. Az oldat maradékát porcelláncsészébe öntjük, miközben a termék hamar kikristályosodik. Az étert a kristályokról leöntjük és a kristályokat 24 óra hosszat agyagtányéron szárítjuk ki. Ezután az anyagot meleg benzolban oldjuk, csontszénen szintelenítjük és kristályosodni hagyjuk. A termelés 1.9 és 3.7 g. között ingadozott és meleg nyári napokon a legjobb volt. A vegyület további tisztítása céljából még kétszer methyllalkoholból átkristályosítjuk. A 3. 4-dioxy-5-methoxibenzophenon methyllalkoholból sárga tűkben kristályosodik amelyek 168–169 C°-on olvadnak.

4.175 mg anyag adott: 10.500 mg CO₂-t és 1.970 mg H₂O-t.

A C₁₄H₁₂O₄ képlet alapján számított értékek: C = 68.85 %, H = 4.91 %.

Kísérletileg talált értékek: C = 68.59 %, H = 5.23 %.

A vegyület könnyen oldódik meleg alkoholban. Hidegen benzolban a termék nehezen oldódik, ellenben könnyebben melegben. Az acylgyököknek az acetyl dimethylpyrogallolnál való vándorlása alapján az analógia folytán a benzoylgyököknek a helyzete valószínűleg az V. képletnek megfelelő. A vegyület további jellemzése céljából még az oximjét is előállítottam.

1 g ketont feloldunk 40 cm³ alkoholban és ez oldathoz 1.8 g hidroxilaminchlorhidrátból és 1.8 g nátriumbicarbonátból készített hidroxilaminoldatot adunk. Az oldatot visszafolyó hűtőcsővel ellátott lombikban 4 óra hosszat hevítjük a vízfürdőn és ezután sok vízbe öntjük, miközben egy-néhány napi állás közben az oxim kiválik. A kristályokat leszűrjük, vízzel kimossuk és agyagtányéron szárítjuk. További tisztítás céljából a vegyületet ligroinból kristályosítjuk át.

4.435 mg anyag adott: 0.2161 cm³ nitrogént (22 C°, 717 mm).

A $C_{14}H_{13}NO_4$ képlet alapján számított érték: $N = 5.40\%$.

Kísérletileg talált érték: $N = 5.25\%$.

Az oxim szintelen tűkben kristályosodik és $169-170^\circ C$ -on olvad.

Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Dimethylpyrogallol.

Vor einiger Zeit¹ teilte ich in diesem Journale eine Untersuchung mit, die die Wanderung der Acylgruppe beim Acetyldimethylpyrogallol in Gegenwart von Zinkchlorid betraf, wobei nicht nur die Acetylgruppe in den Benzolkern wandert, sondern auch eine Methylgruppe gleichzeitig aus der Verbindung austritt; es entsteht dabei das Monomethylgallacetophenon. Führt man aber die Umlagerung des Acetyldimethylpyrogallols in nitrobenzolischer Lösung² in Gegenwart von Aluminiumchlorid aus, so erfolgt die Wanderung der Acetylgruppe in anderer Richtung: es entsteht das Acetosyringon. In der Literatur sind verschiedene frühere Versuche beschrieben für die Synthese des Benzoylsyringons einer in diese Gruppe gehörigen Verbindung. Um die Synthese dieser Verbindung zu bewerkstelligen, untersuchte ich die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Dimethylpyrogallol in nitrobenzolischer Lösung bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Die eingehende Untersuchung des Reaktionsproduktes zeigte, dass in diesem Falle mit dem Eintritt der Benzoylgruppe in den Benzolkern gleichzeitig ein Methylgruppe abgespalten wird, so dass Dyoxymethoxybenzophenon entsteht. (Erschienen im Journal für prakt. Chemie Band[133, 126 [1932].)

F. Mauthner.

Enzymhatások specifitásának elméletéhez.

Zechmeister László-, Grassmann Wolfgang- és Tóth Géza-tól.

— A Magyar Élettani Társaság 1933. szegedi ülésén tartott megnyitó előadás. —

I.

Az élő szervezetekben termelt, ott fontos funkciókat végző, de in vitro is erőiesen működő enzimek felfedezésével majdnem egyidejű probléma a hatásterület szabatos kémiai körülírása minden egyes szerves katalizátorra nézve, vagyis a *specifitás mértékének felderítése*.

Ferment-reakciók sima lefolyásának tudvalevőleg külső előfeltételei is vannak, pl. a kedvező hőmérséklet, a helyes hydrogenion-koncentráció, aktiváló anyagok jelenléte, gátló termékek hiánya. Mindezen tényezők erősen befolyásolják, sőt esetleg nullára csökkenthetik a reakció-sebességet, de nagy általánosságban szólva, a hatásterület szélességét nem érintik. A specifitást belső tényezők szabják meg, elsősorban az intim viszony a hatást kifejtő enzim és a hatást szenvedő substratum között, amit a két anyag kémiai összehangoltságának nevezhetünk.

Ha magasabb szempontból tekintjük át az idevágó kiterjedt irodalmat, figyelmen kívül hagyva egyes kivételeket és valódi, vagy látszólagos ellentmondásokat, úgy ma is plasztikusan bontakozik ki előttünk a klasszikus enzimkémia alaptétele, mely szerint *minden egyes enzimet bizonyos meghatározott atomcsoport megtámadására állított be a természet és a reakció létrejötté* (feltéve, hogy az említett

¹ Journ. prakt. Chemie 118, 314 (1928).

² Journ. prakt. Chemie 121, 255 (1929).

E jelképben egy dolog bizonytalan csupán, az építőkövek száma. A British Association tavalyi ülésén órákig tartó vita folyt e kérdésről, anélkül, hogy megegyezés létesült volna. *Haworth* chemiai és *Mark* röntgenografiai vizsgálatok alapján 200 szőlőcukor-gyököt tételez fel, míg *Staudinger* viszkozitás-mérései 700 építőkö mellett szólnak. E bizonytalanság azonban a legtávolabbról sem érinti a következő fejtegetéseket. Kísérleteink szempontjából csupán az fontos, hogy néhány száz monóz-csoportból, teljesen homogen módon épül fel a nagy molekula.

A polyóz hidrolizise, vagyis a láncnak víz-felvétellel kapcsolatos elszakítása bármelyik oxygen-hidnál megindulhat. Szervezetünk nem rendelkezik erre alkalmas ferment-készülékkel, míg alacsonyabb organizmusok egész sorozata tudvalevőleg simán megemésztí a cellulózt. *Grassmann* tanár úr egy *penészgombából*, az *aspergillus oryzae*ből erősen cellulóz-bontó kivonatot készített, amelynek enzykje közelebbi vizsgálatnál nem bizonyult egységesnek. Ha pl. finom bauxit-porral rázzuk az oldatot, az adsorbens kivon egy (később könnyen eluálható) enzymet, mely erélyesen hidrolizálja a cellulóz utolsóelőtti lebontási termékét, a cellobiózt, de magára a cellulózra hatástalan. A bauxit szüredéke viszont egy más fermentet tartalmaz, mely fordítva viselkedik: nem hat a cellobiózra, de megemésztí a cellulózt.

Érdekes volt azért a két enzyz viselkedését és működési körét lehető sokféle, erre alkalmas substratumon megvizsgálni.

A cellulóz-hidrolizisnél a szőlőcukor felé vezető hosszú úton régebben csak egy közbeneső lépcsőt ismertek, a már említett disaccharidot, a cellobiózt. Óvatos lebontási módszer segélyével azonban *Willstätter* prof. úrral már több évvel ezelőtt kinyertük a megfelelő tri- és tetrasaccharidot is, a cellotriózt és cellotetraózt, újabban pedig laboratoriumomban *Tóth dr.* úr a cellahexaózt is elkülönítette, a cellulóz-lebontásnak jelenleg ismert, legmagasabb, kristályos termékét.

Azonkívül egy vízben még éppen oldható, nem egészen egységes cellodextrin-készítményt is nyertünk, amelynek átlagos molekulásúlya deca-saccharidnak felel meg. Ezek szerint a *táblázatban* foglalt anyagok állanak rendelkezésünkre. Valamennyit elkülönítettük állati cellulózból is, úgy, hogy a további következtetések erre a nyersanyagra is érvényesek.

Táblázat.

A cellulóz és jelenleg ismert lebontási termékei.

Név	Az építőkövek (glükózgyökök) száma	Molekulasúly
Cellobióz	2	342
Cellotrióz	3	504
Cellotetraóz	4	666
Cellohexaóz	6	990
Cellodextrin	k.b. 10	k.b. 1500
Cellulóz	> 200	> 35000

Érdekes esettel állunk tehát szemben: van két enzimünk és hat hozzájuk tartozó substratumunk, melyek közül az első négy kristályos. Mind a 6 szerkezete pontosan ismert és, ami fő, *mind a 6 szigorúan azonos elv szerint van felépítve*: valamennyiben pontosan ugyanazon atom-csoportok, sőt stereochemiai elrendeződések fordulnak elő, hiszen valamennyi csak kisebb-nagyobb darabja a homogen alkatú cellulóz-láncnak. E substratum-sorban csupán egyetlen tényező változik: az építőkövek száma, tehát a lánc-alakú molekula hossza, másszóval a molekulasúly. Méltóztatnak látni, hogy ez az eset az egyszerűségét illetőleg valósággal unikum s alkalmat ad arra, hogy az *enzym-hatás specificitását, mint a substratum molekulasúlyának függvényét vizsgáljuk*.

III.

A kísérletek végeredménye a következő.

A cellobiózt bontó gomba-enzym nemcsak e disaccharidra hat, hanem nagy sebességgel hidrolizálja a cellotriózt, cellotetraózt és cellohexaózt is, azonban sem a dextrint, sem a cellulózt nem képes megemészteni. Minthogy a kisszámú hexóz-gyökökből összetett vegyületeket oligosaccharidoknak nevezik, ez a ferment *oligosaccharáz*. A másik enzym viselkedése fordított: lebontja a cellulózt, a cello-dextrint és még a cellohexaózt is, de cellobiózra, triózra és tetraózra hatástalan, minek folytán a *polysaccharáz* nevet adtuk neki. A két enzym specifikus hatásterülete az 1000-es molekulasúly táján metszi és részben fedi egymást, ami a cellohexaóznak mindkét oldalról való megtámadásában nyilvánul meg.

A leírt észleletek, úgy hiszem, világosan mutatják, hogy az enzym és a megtámadható atom-csoport összehangolása nem mindig kizárólagos és döntő előfeltétele a ferment-reakció bekövetkeztének, hanem esetünkben a támadási pontok helyzete a substratumban, egy szóval az egész molekula alkata, tehát maga a *molekulasúly is döntő szerepet játszik*. A két gomba-enzymnek nemcsak csoport-specificitása, hanem molekula-specificitása is van; működésüket a substratum egész arculata kormányozza, jelesen az a köbtartalom, melyet a substratum-molekula a térben elfoglal.

Az enzym hatásterületét ilyen értelemben megszabó új tényező azonban nem áll annyira merev ellentétben az eddigi felfogással, mint az első pillanatra látszhatik, hiszen éppen az enzym-chemia a lehelleyszerűen finom átmenetek sajátos területe.

Ha oly nagyítóval nézhetnők meg a cellulóznak sorban valamennyi oxygen-hídját, amelynek látótere az illető O-atom közvetlen szomszédságára szorítkozik, úgy végighaladva az egész molekulán, mindenütt ugyanazon képet nyernők s ugyanarra az enzymchemiai viselkedésre volnánk elkészülve. Így jártak volna el az enzym-vizsgálatok legelső korszakában. Ha azonban növeljük a lupe látóterét, kiterjesztve azt a cellulóz-lánc egész területére, szóval, ha megvizsgáljuk az oxygen-hidak viszonylagos helyzetét a molekulában, úgy mélyenjáró különbségek mutatkoznak.

Vannak O-atomok, melyeknek 2 vegyértékét két nagyon különböző hosszúságú láncrész köti le: ezek a támadási pontok a molekula

valamelyik végéhez állanak közel. De találunk oly oxygen-hidakat is, amelyektól jobbra és balra csaknem ugyanannyi építőkö fekszik. Ezek az O-atomok a molekula közepe felé foglalnak helyet.

A *polysaccharáz* középső O-hidak hidrolizisére van beállítva, míg a lánc végei felé fekvő (a szűklátkörű nagyítón az előbbiekkal azonosaknak látszó, de a valóságban tőlük különböző) atomcsoportokra hatástalan. Ezért a magas molekulású substratumokat kedveli, amelyek durva első közelítésben csupa középső kötésből állanak és végük nincsen. Ellenben az *oligosaccharáz* a végek szomszédságában fekvő oxygen-hidak felbontására szolgál s így ennek az enzyennek hatás-területe alacsonyabb cukrokra szorítkozik, amelyek első közelítésben csupa végből állanak, de közepük nincsen. Világos, hogy itt a priori nem várhatjuk a két hatásterületnek beretváeies szétválását, amit a cellohexaóz leírt viselkedése igazol.

Emil *Fischer* halhatatlan ferment-vizsgálatai óta a legkülönbözőbb szerzők az unalomig ismételték a nagy úttörőnek azt a szép hasonlatát, hogy a substratum zár, az enzim pontosan beleillő kulcs. Minthogy szinte tradíció lett az enzim-specifititás tárgyalásánál e hasonlatra hivatkozni, a jelen előadás sem térhet ki előle. Úgy hiszem, *Fischer* hasonlatának magva, hogy a megfelelő kulcs mindig kinyitja a zárat, bármilyen ajtóra van az szerelve. Esetünkben nem ilyen egyszerű a helyzet, hanem itt a következő modellel lehetne a viszonyokat érzékeltetni.

Képzeljünk el egy hosszú uszodai kabin-sort, legalább 200 ajtóval. Valamennyire egyféle zárt rendelték, azonban a lakatos nem dolgozott pontosan, úgyhogy mindegyik zár fokozatosan egy hajszálnyit eltér a megelőzőtől. Két úszómester van alkalmazva s mindkettőnek van kulcsa. Az egyiké könnyen nyitja a szélső ajtókat, de mennél inkább közeledik a kabinsor középső tájékához, annál hosszabb ideig kell vesződnie, amíg végre nagynehezen kinyit egy-egy zárat. A másik úszómester kulcsa viszont játszva nyitja a középső kabinkat, de a szélek felé haladva, fokozott nehézségekkel és idővesztéssel küzd. Világos, hogy itt csakhamar egészséges munkamegosztás fog létrejönni, mely biztosítja az üzem síma lebonyolítását és ilyen munkafelosztást követ a kis penészgomba is, midőn két enzyime cukrosítja el a cellulózt.

IV.

Ugyebár nem kell hangsúlyoznom, hogy e hasonlat s általában összes fejtegetéseim érvénye arra az egy esetre szorítkozik, amely tényleges kísérleti feldolgozást nyert és jelenleg nem tudjuk, hogy mennyiben vihetők át az ismertetett szempontok más területekre, például a *fehérje-chemia* körébe.

Újabb vizsgálatok fokozódó élességgel bizonyítják, hogy a magas molekulású proteinek beállított enzyemek sorában egyetlen egy sincsen, mely egyszerű peptideket is el birna hasítani, viszont nem ismerünk egyetlen, alacsony peptidekre ható peptidázt sem, amely lebontaná a nativ fehérjét is. Lehetséges, hogy a két enzim-typus különböző kötések támad meg, de a cellulóznál gyűjtött tapasztalatok alapján az sincsen kizárva, hogy itt is a substratum molekula-

súlyának abszolút nagysága a döntő tényező, mely elkülöníti a proteínázok és peptidázok specifikus hatásterületeit és megszabni segít a fehérje-emésztés differenciáltságát. Persze e téren rendkívül bonyolítja a viszonyokat az a körülmény, hogy a fehérje-molekulát a különböző építőkövek egész sorozata alkotja.

Igy ma csak egy dolgot állíthatok biztosan, egy negativumot: Valamely enzyimmel egyszerű substratumon végzett kísérletek eredményéből nem tanácsos bonyolult szerkezetű, természetes anyagok enzyim-chemiai viselkedésére következtetést vonni, még akkor sem, ha a lokális támadási pontok azonosságáról meg vagyunk győződve, mert úgy látszik, hogy a specificitásnak annál több új postulatuma merül fel, minél inkább közeledünk a magas molekulásúlyú kolloidális substratumok felé, melyek az élet szempontjából is a legérdekesebbek. Lehet, hogy a következtetésekben való óvatosság legtöbbször felesleges lesz. Minthogy azonban *egy* esetre nézve beigazolást nyert a molekulásúly döntő szerepe az enzyimműködésnél, ne tévesszük szem elől *Goethenek* azt a gondolatát, hogy nincsen a természetnek oly törvényszerű lehetősége, amelyet bizonyos esetekben ki ne használna.

Irodalom.

Zechmeister L., Adatok a polysaccharidok részleges lebontásának problémájához. Math. termtud. ért. **48**, 443 (1931). — *R. Willstätter* und *L. Zechmeister*, Zur Kenntnis der Hydrolyse von Cellulose. II. Mitteilung. Ber. d. d. chem. Ges. **62**, 722 (1929). — *L. Zechmeister* und *G. Tóth*, Zur Kenntnis der Hydrolyse von Cellulose und der dabei auftretenden Zwischenprodukte. Ber. d. d. chem. Ges. **64**, 854 (1931). — *L. Zechmeister*, *H. Mark* und *G. Tóth*, Cellotriose und ihre Bedeutung für das Strukturbild der Cellulose. Ber. d. d. chem. Ges. **66**, 269 (1933). — *W. Grassmann*, *L. Zechmeister*, *G. Tóth* und *R. Stadler*, Zur Specificität polysaccharid-spaltender Enzyme. Naturwissenschaften **20**, 639 (1932). — *W. Grassmann*, *L. Zechmeister*, *G. Tóth* und *R. Stadler*, Über den enzymatischen Abbau der Cellulose und ihrer Spaltprodukte. Liebig's Annalen der Chemie, **503**, 167 (1933). — *L. Zechmeister* und *G. Tóth*, Partieller Abbau von tierischer Cellulose. Zeitschr. f. physiol. Chem. **215**, 267 (1933).

Zur Theorie der Spezifität von Enzym-Wirkungen.

Von *L. Zechmeister*, *W. Grassmann* und *G. Tóth*.

(Vortrag an der Szegeder Jahresversammlung der Ungarischen Physiologischen Gesellschaft, 1933.)

Aus dem Schimmelpilz *Aspergillus oryzae* können zwei Enzyme extrahiert werden. Die „Polysaccharase“ hydrolysiert die Cellulose, lösliches Cellodextrin und Cellohexaose, ist aber auf niedrigere Saccharide wirkungslos, während sich die „Oligosaccharase“ umgekehrt verhält: sie spaltet Cellobiose, Cellotriose, Cello-tetraose und Cellohexaose, vermag aber höhermolekulare Substrate nicht zu verdauen. In diesem Falle ist nicht nur die Anwesenheit bestimmter Atomgruppen für die Wirksamkeit des Ferments verantwortlich. Vielmehr wird das enzymchemische Verhalten durch die Lage der Angriffspunkte im Gesamtmolekül, also auch durch die Molekulargröße entscheidend mitbestimmt. Näheres s. Liebig's Annalen der Chemie **503**, 167 (1933).

A ferrihidroxid hidrogénperoxidbontó hatása.

Rotini O. T. és Snassel F.

Közlemény a milanoi Mezőgazdasági Főiskola enzyimkutató laboratóriumából „Laboratorio L. Spallanzani” (igazgató: *Prof. Ugo Pratolongo*) és a budapesti Közgazdaságtudományi Kar Agrochemiai Intézetéből.

Érk. 1933. VI. 16.

A talaj katalízises hatásával kapcsolatban egyikünk¹ néhány vizsgálatot végzett a ferrihidroxid katalízises hatására nézve. Az itt kapott eredmények indítottak bennünket arra, hogy részletesen megvizsgáljuk a ferrihidroxid hidrogénperoxidbontó képességét.

Ezt a hőmérséklet okozta hatásokra nézve *G. Lemoine*² már tanulmányozta. Ferrikloridból ammoniával ferrihidroxidot készített, ezt 180 C°-on szárította s így használta fel vizsgálataihoz. A katalízises hatást 21 és 69·5 C°-on vizsgálta úgy, hogy 5% Fe(OH)₃ és 0·286% H₂O₂ volt a reakciókeverékben. Ha a Lemoine-féle értékekből kiszámítjuk a hőmérsékleti koefficiens s ebből az aktiválási energia értékét, az „A” értéke 9800 cal.

A hőmérsékleti koefficiens $\Gamma = \frac{k_2}{k_1}$, ahol k_2 és k_1 a két különböző hőfokon meghatározott reakciósebességi állandó értéke. Ebből az Arrhenius-féle aktiválási energiát a következő képlettel számíthatjuk ki:

$$A = \frac{\log \Gamma \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 2}{T_2 - T_1}$$

ahol T_2 és T_1 a k_2 és k_1 -hez tartozó abszolút hőmérsékletet jelenti, 2·3 a logaritmus nat. átszámítási száma, 2 = R, Γ = hőmérsékl. koefficiens.

Minthogy fentebb említett eredményeink és Lemoine adataiból kiszámítható eredmények között nagyobb eltérések mutatkoztak, szükségesnek láttuk, hogy a különböző adatokat egységes terv szerint elegendő számú kísérlettel ellenőrizzük. Amint a vizsgálataink később mutatták, a részletes vizsgálatok indokoltak voltak.

Kísérleteket végeztünk frissen készített ferrihidroxiddal, különböző hőfokon szárított vashidrátokkal, olyan ferrihidroxid szuszpenzióval, mely hosszabb ideig állott s végül ferrioxiddal, melyet ferrihidroxidnak hosszabb hevítésével készítettünk.

Dolgozási módszerünk a következő volt:

Telített ferriklorid oldatából ammoniumhidroxiddal hidegen kicsaptuk a ferrihidroxidot. A csapadékot szűrtük és hideg vízzel mostuk addig, amíg meleg Nessler-kémszerrel sem sikerült kimutatnunk az ammoniának nyomát sem. Az így elkészített ferrihidroxidot vízben szuszpendáltuk s ezt a finom szuszpenziót használtuk fel kísérleteinkhez. Ez a ferrihidroxid nyomát sem mutatta a ferrovegyületeknek.

¹ *F. Snassel*: Annali del Lab. di Ricerche sulle Ferment. „L. Spallanzani” Vol. II. 353. Milano, 1931.

² *G. Lemoine*: Compt. Rend. 162, 702. 1916.

A frissen készített ferrihidroxid-szuszpenzióból a szükséghez képest 5—10 cm³-t adtunk 100 cm³ kb. 0.25 %-os H₂O₂ oldathoz, amelyet Na-acetáttal, Na-citráttal vagy Na-foszfáttal puffereztünk. Pufferoldat nélkül is végeztünk kísérleteket, amikor szintén megmaradt az oldat reakciója a kezdeti pH szerinti értékben, tehát valószínűleg a ferrihidroxid végezte el a pufferoldat szerepét. A reakció sebességét a H₂O₂ bomlásának mértékéből határoztuk meg úgy, hogy bizonyos időközökben a reakciókeverékből kivett oldatból az el nem bomlott H₂O₂ mennyiségét n/50 KMnO₄ oldattal titráltuk s a reakciósebességet az ismert

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a-x}{a}$$

egyenlettel számítottuk ki.

A részletes methodikai adatokat, amennyiben eltérnek az itt közöltektől, minden egyes kísérletsorozatban közölni fogjuk.

Ferrihidroxid-szuszpenzió katalízises képessége.

A fenti eljárás szerint készített ferrihidroxid-szuszpenziót használtuk fel kísérleteinkhez. A szuszpenzió katalízises hatását 40 C⁰-on mértük 0.25 % H₂O₂ oldatban és 1.3 % Fe(OH)₃ koncentráció mellett. 100 cm³ H₂O₂ és 10 cm³ ferrihidroxid-szuszpenzió keverékéből 5 perces időközökben mérve a reakció lefolyását, $k = 0.0242$.

Az összes további kísérleteket pufferoldat nélkül azonos körülmények között végeztük, csak néhány esetben változtattuk meg a szükséghez képest a ferrihidroxid töménységét, ezért ezt az értéket minden egyes kísérletnél külön fogjuk megadni.

I. Táblázat.

Hőmérséklet C ⁰	Fe(OH) ₃ mg 100 cm ³ H ₂ O ₂ -ban	k. 10 ⁴	Hőmérs. koeff. k ₂ : k ₁	Aktiválási energ. cal.
0	480	240		
10	480	494	2.06	11100
20	480	1102	2.23	13300
10	240	122		
20	240	233	1.91	10700
30	240	473	2.03	12500
30	65	126		
40	65	242	1.92	12400
40	48	407		
50	48	723	1.78	11700
5	400	116		
15	400	256	2.21	12700
15	400	226		
25	400	465	2.06	12400

Kiszámítva az aktiválási energia értékét a kísérleti középhibával együtt:

$$A = 12100 \pm 600 \text{ cal.}$$

Az oldat reakciója a kísérlet időtartama alatt nem változott és végig mint monomolekulás reakció volt mérhető. A H_2O_2 elbomlását minden esetben a reakciókeverékből, összerázás után kipipettázott 10 cm^3 oldat titrálásával állapítottuk meg, ötperces időközökben. A ferrihidroxid töménységét egyes esetekben pontos méréssel, máskor pedig számítással állapítottuk meg. Az egyes adagok az összehasonlító kísérleteknél mindig állandóak voltak. A kísérleti eredményeket az I. táblázat mutatja.

Az aktiválási energia szerint az enzyimes és katalízises reakciókat különböző csoportokba sorozzuk. A 0 csoportba tartoznak azok a reakciók, amelyeknek aktiválási energiája 0, vagyis a hőmérséklet változása nem befolyásolja a reakció lefolyását. Például a fotokémiai, radioaktív stb. reakciók. Az I. rendű reakciók közé tartoznak azok, amelyeknek az aktiválási energiája nem nagyobb, mint 2900 cal. S így tovább minden csoport aktiválási energiája 2900 cal.-val emelkedik. Így számítva a ferrihidroxid katalízises hatását, mint negyedfokú reakciót értékelhetjük.¹

A következő kísérletsorozatban vizsgáltuk a ferrihidroxid katalízises hatását abban az esetben, ha a pH állandóságát 1% Na-acétáttal biztosítottuk. A kísérleti körülmények teljesen megegyeztek a fenn leírtakkal. A pH-t a Clark-Lubsh-féle indikátorral megállapítva, 6·8-nak találtuk.

Eredményeinket a II. táblázatban foglaltuk össze.

II. Táblázat.

Hőmérséklet C°	Fe(OH) ₃ mg 100 cm ³ H ₂ O ₂ -ban	k. 10 ⁴	Hőmérs. koeff. k ₂ : k ₁	Aktiválási energ. cal.
0	480	136		
10	480	339	2·49	13500
20	480	633	1·87	10400
30	480	1284	2·03	12600
10	480	453		
20	480	959	2·11	12400
20	160	244		
30	160	520	2·13	13400
30	48	131		
40	48	265	2·02	13300
20	240	382		
30	240	708	1·85	10900
40	240	1332	1·88	12000

Az aktiválási energia középértéke a kísérleti középhibával:

$$A = 12280 \pm 780 \text{ cal.}$$

Ha ezt az értéket összehasonlítjuk azzal, amelyet pufferoldat alkalmazása nélkül kaptunk, azt tapasztaljuk, hogy a kísérleti hibák határain belül mindkét érték azonos, tehát a nátriumacetát a reakció

¹ U. Pratolongo: Annali del Lab. di Ricerche sulle Ferment. „L. Spallanzani“. Vol. I. 49. 1930.

benső mechanizmusát nem változtatta meg. Nem tapasztalunk nagyon eltérő értékeket a reakciósebességet kifejező „k” értékei között sem, ami azt bizonyítja, hogy a Na-acetát semmiképpen sem változtatja a $\text{Fe}(\text{OH})_3$ katalízises hatását, ha ezt a hatást a H_2O_2 elbontásával mérjük.

Tanulmányozni akartuk több pufferoldat hatását a reakcióra s ezért ugyanazon kísérleti körülmények között foszfát és citrát pufferoldattal is dolgoztunk. Foszfát puffert m/15 KH_2PO_4 -ból és m/15 Na_2HPO_4 -ból egyenlő arányú keveréssel készítettünk, amikor a puffer reakciója 6·8 pH volt. A reakciókeverék 500 cm³ 0·5 %-os H_2O_2 oldatból, 500 cm³ pufferoldatból állott és ezen reakciókeverék 100 cm³-éhez 480 mg $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -t tettünk. A kísérleti körülmények mindenben megegyeztek az előbbiekkal. Eredményeinket a III. táblázat mutatja.

III. Táblázat.

Hőmérséklet C°	k. 10 ⁴	Hőmérs. koeff. k ₂ : k ₁	Aktiválási energ. cal.
20	38		
30	79	2·08	13000
40	135	1·71	10200
50	248	1·83	12200
30	62		
40	120	1·93	12500
50	218	1·82	12100

Középérték: $A = 11980 \pm 610$ cal.

Ha ezeket az eredményeket hasonlítjuk össze a pufferoldat nélkül kapott eredményekkel, valamint a Na-acetát pufferoldatáival, már szembetűnő eltéréseket tapasztalunk. Bár az aktiválási energia értéke nem változik, tehát a reakció benső mechanizmusában változás nem jött létre, a reakciósebességnél annál nagyobb változásokat tapasztalunk. Míg az első két kísérletsorozatnál a „k” értéke szinte változatlan maradt, foszfátpufferral igen erősen csökkent, kb. az eredeti aktivitás 5 %-ára. Azt hisszük, ennek az az oka, hogy ferrifoszfát képződött.

IV. Táblázat.

Hőmérséklet C°	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ mg 100 cm ³ H_2O_2 -ban	k. 10 ⁴	Hőmérs. koeff. k ₂ : k ₁	Aktiválási energ. cal.
30	480	83		
40	480	165	1·99	13000
20	1300	394		
30	1300	791	2·01	12400
40	1300	1478	1·87	11900
20	1300	400		
30	1300	858	2·14	13500
40	1300	1698	1·98	12900

Az aktiválási energia középértéke a kísérleti középhibával:

$$A = 12750 \pm 410 \text{ cal.}$$

Ugyanezt a jelenséget tapasztaljuk akkor is, ha nátriumcitrátot használunk puffernak. A reakciósebesség értékének csökkenése kb. ugyanolyan mértékű, mint foszfátpufferral s az „A” értéke ugyanúgy nem változik mélyrehatóan. A kísérleteket Na-citráttal a következő módon állítottuk össze. 1% Na-citrátot adtunk a kb. 0.25%-os H_2O_2 oldathoz s néhány csepp citromsavat, amikor az oldat állandóan 6.8 pH-t mutatott. Az eredményeket a IV. táblázat mutatja.

Ferrihidroxiddal végzett kísérleteink folyamán még kísérleteket végeztünk olyan ferrihidroxid-szuszpenzióval, amelyet több mint tíz napig vizes szuszpenzióban állani hagytunk. Ilyen módon az oldat aktivitása, kifejezve a reakciósebességi állandóval, erősen csökkent. Ezért egy újabb kísérletsorozatban vizsgáltuk, vajjon a reakciósebesség csökkenésével változás állott-e be a reakció benső szerkezetében, vagyis megváltozott-e az aktiválási energia értéke is, vagy csak hasonló jelenséggel állunk szemben, mint a foszfát- és citrátpuffereknél láttunk. A kísérleteket ugyanolyan módon végeztük, mint a fentebb leírtaknál. Az oldat pH-ja 6.8 volt. Az eredményeket a következőkben foglaljuk össze:

V. Táblázat.

Minden kísérletnél 60 mg $Fe(OH)_3$ volt 100 cm³ H_2O_2 oldatban.

Hőmér- séklet C°	k. 10 ⁴	Hőmérs. koeff. k ₂ : k ₁	Aktiválási energ. cal.
10	86		
20	202	2.34	14100
30	458	2.27	14500
40	968	2.11	14200

Ugyanilyen módon véghezvitt kísérletsorozatokban teljesen hasonló eredményeket kaptunk, amelyeket a hely megtakarítása miatt nem közlünk. Az így kapott 11 aktiválási energia értékéből a közép-értéket kiszámítva, a kísérleti hibával együtt a következőt kaptuk:

$$A = 14250 \pm 770 \text{ cal.}$$

Tehát az állás folyamán nemcsak az aktív anyag töménysége csökkent, hanem a reakció lényegében is megváltozott, mert az aktiválási energia erősen emelkedett az eddigi eredményekhez képest.

A 130, 150 és 180 C°-ra felhevített ferrihidroxid katalízises hatása.

Minthogy *Lemoine* vizsgálataiban 180 C°-ra hevített ferrihidroxiddal dolgozott s értékei tetemesen különböznek a mi értékeinktől, szükségesnek tartottuk, hogy újabb kísérletsorozatban különböző hőfokra hevített ferrihidroxidot készítsünk és ezzel végezzünk kísérleteket, hogy így megállapíthassuk, mennyire szabályozza a különböző víztartalom a reakció menetét. Ezért a szokásos módon készített ferrihidroxidot négy órán át 130, 150, illetve 180 C°-on tartottuk s a létesült termékeket használtuk fel további kísérleteinkhez. A különböző termékek víztartalma az emelkedő hőmérséklettel természet-

szerűen fokozatosan csökkent. A 180 C⁰-ra hevített preparátumban 16.98% vizet találtunk, ami kb. az Fe₂O₃ · 2H₂O képletet elégíti ki, tehát a ferrihidrátok sorozatában a limonit és a xanthosiderit közé esik. A VI. táblázatban közöljük eredményeinket, amelyekből az tűnik ki, hogy a 180 C⁰-ra hevített készítmény aktiválási energiája teljesen megegyezik *Lemoine* eredményével. Tehát *Lemoine* nem ferrihidroxiddal dolgozott, hanem kb. az Fe₂O₃ · 2H₂O képlettel egyező ferrihidráttal. Meg kell azonban jegyezni, hogy miután ezt a képletet a víztartalom alapján számítottuk ki, feltehető, hogy nem homogén anyaggal állunk szemben, hanem a hevítés módja, tartalma stb. szerint való keverékkel.

A kísérleteket a már leírt módon végeztük s a H⁺-koncentrációt 1% Na-acetáttal biztosítottuk.

VI. Táblázat.

Hőmér- séklet C ⁰	Fe(OH) ₃ mg 100 cm ³ H ₂ O ₂ -ban	k. 10 ⁴	Hőmérs. koeff. k ₂ : k ₁	Aktiválási energ. cal.
<i>130 C⁰-ra hevített Fe(OH)₃:</i>				
30	800	366	1.79	11000
40	800	656		
<i>150 C⁰-ra hevített Fe(OH)₃:</i>				
30	800	312	1.69	9900
40	800	527		
30	800	271	1.75	10900
40	800	476		
<i>180 C⁰-ra hevített Fe(OH)₃:</i>				
30	800	291	1.62	9100
40	800	470		
30	800	335	1.63	9200
40	800	542		
20	400	101	1.64	9400
30	400	183		
40	400	310	1.81	10500
30	330	380	1.57	9100
40	330	675		
50	330	1059	1.77	10900

Az aktiválási energia középértékét csak a 180 C⁰-ra hevített Fe(OH)₃ adataiból számíthattuk ki s az a kísérleti középhibával a következő:

$$A = 9690 \pm 570 \text{ cal.}$$

A limonit katalízises hatása:

Amint az előbbi fejezetben láttuk, a 180 C⁰-ra hevített Fe(OH)₃ víztartalma szerint közel esik a limonithoz. Ezért nem tartottuk érdek-

telennek, hogy limonittal is végezzünk néhány kísérletet, vajjon a katalízises hatás, jellemezve az aktiválási energiával, mennyiben különbözik a közönségesen előállított ferrihidroxid és a 180 C°-ra hevített ferrihidroxid katalízises hatásától. Kísérleteinket a milanoi Tudományegyetem Ásványtani laboratóriumából kapott westpháliai limonittal végeztük. Kísérleti berendezésünk és módszerünk teljesen megegyezett az eddig leírtakkal. Eredményeink a következők:

VII. Táblázat.

Hőmérséklet C°	k. 10 ⁴	Hőmérs. koeff. k ₂ : k ₁	Aktiválási energ. cal.
20	176		
30	292	1.66	9000
40	485	1.66	9600

A kísérletsorozatban a ferrihidroxid töménysége 800 mg volt 100 cm³ H₂O₂-ban. Megismételve hasonló módon a kísérletsorozatot, egyező eredményekre jutottunk. Hat aktiválási energia értékéből kiszámítva a középértéket a kísérleti középhibával együtt:

$$A = 9230 \pm 410 \text{ cal.}$$

Az eredményből láthatjuk, hogy a víztartalom további csökkenésével tovább csökkent az aktiválási energia értéke is s így mint a legalacsonyabb víztartalmú vashidrátnak (amelyet vizsgáltunk), a limonitnak van a legalacsonyabb aktiválási energiája is.

A ferrioxid katalízises hatása.

Kísérleteink utolsó sorozatában a ferrioxid katalízises hatásával foglalkoztunk.

Ferrioxidot ferrihidroxidból állítottunk elő hosszas hevítéssel. Megkíséreltük, hogy a szokásos módon Na-acetáttal pufferezett H₂O₂ oldattal mérjük a katalízises hatást, azonban eredményt nem értünk el. Ferrioxidunk oly kicsiny hatást mutatott, hogy egyáltalában nem lehetett belőle a reakciósebességet számítani s ez a hatás is csak úgy mutatkozott, mint amelyik független a hőmérséklet emelésétől, tehát nem valódi katalitikus hatás. Ezek a megfigyeléseink megegyeznek azokkal amelyeket *E. Pfeil*¹ közöl új munkájában.

Összefoglalás.

Közleményünkben igyekeztünk tiszta képet adni a ferrihidroxid, ferrihidrátok és a ferrioxid katalízises képességéről. Vizsgáltuk a katalízises hatását a ferrihidroxidnak pufferoldat nélkül, acetát, foszfát és citrát pufferoldatok jelenlétében és tanulmányoztuk ezen pufferoldatok

¹ *E. Pfeil*: Zeitschr. f. Pflanzenern. u. Düngung u. Bodenkunde, Teil B 23, 129, 1932.

hatását a nyers katalízises hatásra, valamint az aktiválási energiára. Azonkívül vizsgálatokat végeztünk összehasonlításként tíz napig állott ferrihidroxiddal, 130, 150 és 180 C°-ra felmelegített ferrihidroxidokkal, limonittal, valamint ferrioxiddal, minden esetben tanulmányozva a katalízises hatást és az aktiválási energiát.

A kísérleti eredményekből kitűnik, hogy a természetes állapotban levő ferrihidroxid aktiválási energiája a pufferoldatok jelenlétében sem változik, tehát egyik puffer sem gyakorol hatást a reakció benső mechanizmusára, ellenben mind a hevítés, mind a hosszabb állás megváltoztatja a reakció jellegét s ezáltal megváltozik az aktiválási energia is.

A katalízises hatás — kifejezve a reakciósebességi állandóval — nem változik acetátpuffer esetében, ellenben az eredeti aktivitás 5%-ára csökken mind foszfát-, mind pedig citrátpuffer jelenlétében. Tehát ezek a pufferoldatok, valószínűleg azért, hogy reakcióba lépnek a ferrihidroxiddal, lecsökkentik az aktív anyag töménységét.

Die Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds durch die katalytische Wirkung des Ferrihydroxyds.

Von O. T. Rotini u. F. Snassel.

Wir versuchten ein klares Bild über die katalytische Wirkung des Ferrihydroxyds, der Ferrihydrate und des Ferrioxys zugeben. Es wurde die katalytische Wirkung des Ferrihydroxyds ohne Pufferlösung, und mit Anwendung von Azetat-, Phosphat-, und Zitratpuffer untersucht, auch prüften wir die Wirkung der Pufferlösungen auf die katalytische Aktivität und auf die Aktivitätswärme. Ferner wurden Vergleichs-Versuche mit zehn Tage gestandenem Ferrihydroxyd, mit bis auf 130, 150, 180 C° erwärmten Ferrihydroxyden, mit Limonit und mit Ferrioxyd durchgeführt. Im jedem Falle wurde die katalytische Wirkung und die Aktivitätswärme festgestellt.

Die Aktivitätswärmen der verschiedenen Produkte sind die folgenden:

1. Ferrihydroxyd ohne Puffer	12100 ± 600 WE.
2. " mit Azetatpuffer	12280 ± 780 "
3. " mit Phosphatpuffer	11980 ± 610 "
4. " mit Zitratpuffer	12750 ± 410 "
5. " nach zehn tägigem Stehen	14250 ± 770 "
6. " auf 180 C° erwärmt	9690 ± 570 "
7. Limonit	9230 ± 410 "
8. Ferrioxyd	0 0 "

Daraus ist ersichtlich, dass die Aktivitätswärme des in üblicher Weise hergestellten Ferrihydroxyds in Gegenwart von Pufferlösungen unverändert bleibt, folglich Puffer keine Wirkung auf den inneren Mechanismus der Reaction ausübt. Erhitzen, so wie ein längeres Stehen verändern den Charakter der Reaktion und parallel auch die Aktivitätswärme. Die katalytische Wirkung — durch die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit charakterisiert — ändert sich nicht durch Azetatpuffer, vermindert sich aber bis 5 % der ursprünglichen Aktivität, wenn Phosphat, oder Zitratpuffer benützt wurden. Diese Pufferlösungen vermindern die Konzentration des aktiven Stoffes, wahrscheinlich dadurch, dass sie mit dem Ferrihydroxyd in Reaktion treten.

Az üveg szerkezete.¹

Lengyel Béla-tól.

Érk. 1933. VI. 20.

Az üveg korábban jelent meg a Földön, mint az ember, mert több helyütt is fordulnak elő a természetben olyan üvegszerű anyagok, amelyek kétségkívül ásványi eredetűek.² A mesterséges, emberi kéz alkotta üveg ugyancsak hosszú multra tekinthet vissza; a legrégebb üvegdarab Egyiptomból, Kr. e. kb. 5500-ból származik. A rómaiak a Krisztus születése körüli időkben ismerték meg az üveget, mely Rómából azután egész Európában szétterjedt.

Jóllehet az üveg a mai kultúra nélkülözhetetlen anyagává vált, belső szerkezetére vonatkozó ismereteink alig többek a semminél. Jóformán csak a kémiai összetétel az, ami teljes szabadsággal ismeretes és amely szerint a különböző üvegek bizonyos üvegtípusok oxi-
doknak, elsősorban SiO_2 -nek, és alkáli-, valamint földalkáloxidoknak
tág határok között változtatható összetételű, összeömlesztett elegyei.

Pedig a szerkezetkutatásra irányuló munkában és fáradságban nem volt hiány, amint ezt a kísérleti vizsgálatok nagy tömege igazolja. E munkák azonban nem vezettek egységes eredményre. Így szokás az üveget mikrokristályos halmaznak, túlhűtött, vagy szilárd oldatnak, kétfázisos emulziós vagy szuszpenziós kolloid-diszperz rendszernek tekinteni, hogy csak néhány felfogást említsünk; e felfogások azonban gyakran vezetnek ellentmondásokra.

A zavarok oka — eltekintve a probléma komplikált voltától — talán az, hogy az üveg nehezen állítható elő fiziko-kémiai szabatosan meghatározott állapotban. Még a legelemibb követelmény, a homogenitás sem könnyen érhető el. *Eckert* szerint³ a technikai üvegömlédek kémiaiilag még akkor sem homogének, ha buborék- és zárványmentesek, sőt optikailag homogéneknek látszanak. A homogenizálódást az ömladék keverése alig segíti elő. Az ömladék fizikai-kémiai szerkezetére nemcsak az ömlesztés hőfoka, hanem időtartama is lényegesen befolyással van.

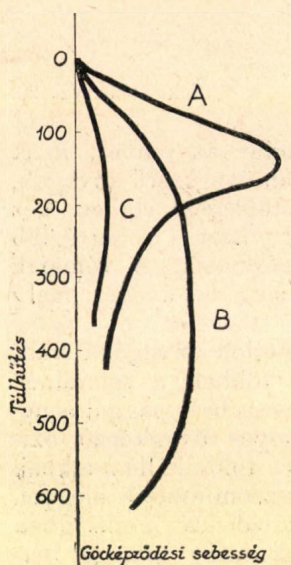
A másik baj az ú. n. üvegtelenedés. Mivel az üvegtípusok vegyületek kristályos állapota az állandóbb, az ömladék lehűtésekor a komponensek olvadáspontja körüli hőmérsékleten többé-kevésbé megnyilvánul a kristályosodási hajlam, ami először szubmikroszkopos kicsinységű kristályosodási góccok képződéséhez, majd ezeknek egészen látható méretekig történő növekedéséhez vezethet. A gócképződési képességet kísérletileg is meg lehet határozni. A görbe alakját *Bowen* szerint⁴ az 1. ábra szemlélteti. Az *A* és *B* típusú görbéket mutató vegyületek nem lehetnek üveges állapotúak, mert hűtés közben jelentékeny mértékben kristályosodás következik be. A *C* görbét adó

¹ Szerző előadta a Magyar Orvosok és Természetvizsgálók XLI. Vándorgyűlésén.

² Az ásványi eredetet több oldalról kétségbevonták; erre vonatkozó vitát és bizonyítást illetőleg lásd *H. Michel*, Fortschr. d. Mineral., Krist.-Petrogr. 7, 314, 1922.

³ *F. Eckert*, Trans. Soc. Glass Techn. 9, 267, 1925, 10, 1926.

⁴ *N. L. Bowen*, Journ. Amer. Cer. Soc. 1, 594, 1918.



1. ábra.

vegyületek ellenben könnyen túlhűthetők: ide tartoznak az alkáliszilikátok. A gócok növekedésének, vagyis a kristályosodási sebességnek a görbéje hasonló alakú, mint az előbbi, csupán maximuma van feljebb, mint a gócképződési görbéé, ezért az üveg melegítéskor könnyebben kristályosodik, mint hűtésekor.

Mindezek a folyamatok az olvadáspont alatt fekvő kritikus temperaturazónában, az ú. n. üvegtelenedési intervallumban mennek végbe észrevehető sebességgel. Az üveg hűtésének úgy kell tehát történnie, hogy ezt a kritikus zónát gyorsan haladjuk át. Mivel azonban a hűtési sebesség bizonyos határon túl nem növelhető, elkerülhetetlen, hogy az üveg többé-kevésbé ne „üvegtelenedjék” el, amit optikailag rendszerint nem is lehet konstatálni, de röntgenográfiailag már jelentkezik.

Az alábbiakban az üveg ezen technikai hibáitól el fogunk tekinteni és meggondolásainkat olyan „ideális”, a gyakorlatban csupán megközelíthető üvegfázisra fogjuk alkalmazni, amelyben gócok és kristályok egyáltalában nincsenek.

Ezzel egyúttal elintéztük azt a felfogást, amely az üvegtelenedési jelenségek félremagyarázásával az üvegnek kristályos szerkezetet tulajdonít. Az e nézetet alátámasztó kísérleti anyag nagyrészt röntgenográfiai,¹ jóllehet gyakran tartalmaz ellentmondó eredményeket,² ami szintén azt bizonyítja, hogy a kristályos szerkezet az üveges állapotról nem jellemző.

Marad tehát, hogy az üveget túlhűtött, illetve befagyott kristaloid vagy kolloid oldatnak tekintsük, melyben az üveggépző oxidok, elsősorban a SiO_2 játsza az oldószer, az alkali- és földalkalioxidok, illetve szilikátok pedig az oldott anyag szerepét. Ez a felfogás igen termékenynek bizonyult, mielőtt azonban vele kissé részletesebben foglalkoznánk, egy elvi nehézségre kell rámutatnunk.

Valamely homogén fázis, tehát pl. túlhűtött, oldat állapotát a termodinamika segítségével lehet legáltalánosabban jellemezni. Az egyik ilyen állapotfüggvény, amely a fázis rendezettségét fejezi ki, az entrópiafüggvény. Az entrópia annál kisebb, minél nagyobbfokú a rendezettség. Mivel a kristályos testekhez hasonlóan a folyékony fázisok entrópiája is csökken a hőmérséklettel, következik, hogy ezekben sem teljesen esetleges a molekulák eloszlása, hanem bizonyos rendezettségi állapot uralkodik, amely a hőmérséklet csökkenésével tökéletesedik.

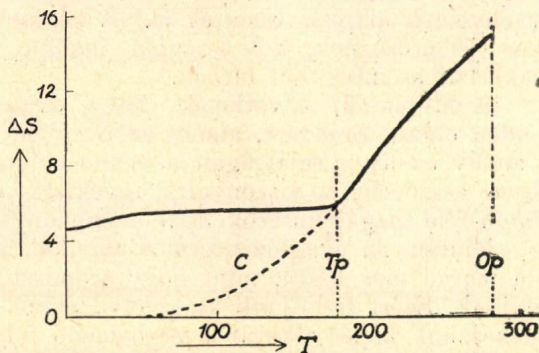
Ismeretes továbbá, hogy a *Nernst*-féle hőtétel értelmében az abszolút zérus fokon a fizikai és kémiai változások entrópiaváltozás nélkül mennek végbe. Ha tehát pl. egy túlhűtött folyadékból a

¹ P. Scherrer, *Phys. Z.* **17**, 277, 1916, J. T. Randall, H. P. Rooksby und B. S. Cooper, *Z. Krist.* **75**, 196, 1930.

² N. Seljakov, L. Strutinski und Krasnikow *Z. Phys.* **33**, 52, 1925.

kristályos állapotba megyünk, akkor az ezen folyamattal járó entrópia-változásnak csökkenő hőmérséklettel csökkennie kell és az abszolút zérus fokra való extrapolációnak zérust kell adnia. Ezt a hélium klasszikus példáján *Keesom*-nak és munkatársainak több oldalról is sikerült igazolni.¹

Másként áll azonban a dolog, ha valamely üveges fázisból megyünk át a kristályosba. *Simon* és *Lange* fajhőmérések alapján kiszámították, hogy a kvarcüveg entrópiája az abszolút zérus fokon a kristályos kvarcnál molonként 0.9 cal/fok-kal magasabb.² Ugyanerre az eredményre jutunk más esetekben is. Több organikus anyag is felveheti az üveges állapotot. Ha glicerint túlhűtünk, akkor viszkózitása nagymértékben megnő, majd egy jellemző hőmérsékleten (illetve egy keskeny hőmérsékleti intervallumban) átmegy a rideg, üveges állapotba, miközben fizikai állandói ugrásszerűen megváltoznak. A 2. ábra szemlélteti a túlhűtött glicerint szilárd glicerinné átmenetnek megfelelő entrópia-változást (ΔS) mint a hőmérséklet (T) függvényét. Látjuk, hogy ΔS az olvadáspont (Op) alatt egyre csökken, azonban a megüvegesedésre jellemző hőmérsékleten túl (Tp) többé alig változik és az abszolút zéruspontra extrapolált érték sem tűnik el. Ha a kísérleti idő rendkívül hosszú, akkor körülbelül a c görbének megfelelő változást kapjuk.



2. ábra.

Mivel ezek szerint az üveges állapotra a *Nernst*-féle tétel nem érvényes, az üveg és a túlhűtött folyékony fázis között valamely lényeges különbségnek kell lennie. A különbség okát *Simon* adta meg,³ aki rámutatott arra, hogy amikor valamely túlhűtött folyadék a folyadék-állapotból az üveges állapotba megy át, akkor az ezen „transzformációs” hőmérsékletnek (T_p) megfelelő rendezettség rögzítődik, ha tehát az immár üveges fázist továbbhűtjük, az többé-kevésbé megtartja a „befagyás” hőmérsékletére jellemző rendezettséget, és így eltér attól az állapottól, amelyet felvenne, ha folyadék maradt volna. Az üveg ilyenformán szemben a túlhűtött folyadékkal egyáltalában nincs belső termodinamikai egyensúlyban, hanem sorozatos egyensúlynyi állapotok közötti lassú átváltozásban (v. ö. a 2. ábra c görbéjével), ezért nincs pl. határozott gőznyomása és termodinamikailag nem is kezelhető.

Ezt a körülményt szem előtt kell tartanunk, ha azt a felfogást kívánjuk bírálat tárgyává tenni, amely az üveget szilárd oldatnak

¹ V. ö. *F. Simon*, Erg. exakt. Naturwiss. 9, 234, 1930.

² *F. Simon* und *F. Lange*, Phys. 38, 228, 1926.

³ *F. Simon*, Erg. exakt. Naturwiss loc. cit., Z. anorg. Chem. 203, 219, 1931.

tekinti. *Tamman*¹ szerint az üveg egyszerű szilikátokat tartalmaz oldott állapotban. Hogy ezeknek a vegyületeknek milyen kémiai képlet felel meg, azt *Tamman* a kilúgzási maradékok analízise révén, az üveg összetétele és geometriai megfontolásból folyó védőhatások figyelembevételével kísérletileg is igyekezett megállapítani². *Morey* és *Bowen* ismert összetételű nátron-mészüvegömlédeket állítottak elő, melyet hirtelen hűtéssel megszilárdítottak.³ A szilárd „üvegben” egész sereg kristályos vegyületet sikerült kimutatniok, amelyekről feltételezték, hogy az üveg konstitucionális alkotórészei. Világos azonban, hogy ezeket a vegyületeket az üvegtelenedési folyamat termelte és így nem tekinthetők az üveges állapotról jellemzőnek.

De nemcsak kísérletileg, hanem kerülő úton, különféle elméletekkel is igyekeztek az üvegben foglalt vegyületek összetételét kideríteni. Ide tartoznak az ősrégi „üvegeképletek”, amelyek egyes komponenseknek az üvegben megkívánt arányát adják meg és amelyeket szerzőik többnyire a tömeghatás-, valamint az oldatok törvényeinek alapján vezettek le.⁴ E képletek azonban jobbára empirikus jelentőségűek, fontossággal inkább csak speciális esetekben, gyakorlati szempontból bírnak.

Mindezekből következik, hogy óvatossággal kell fogadnunk minden olyan törekvést, amely az üvegben kémiai vegyületeket keres és amely az üveg sajátosságait a benne oldott molekulák disszociációs, illetve asszociációs viszonyaira igyekszik visszavezetni, mert ez a *Simon*-féle megállapítások után eredménnyel alig kecsegtet.

Miután az üvegfázis termodinamikai megfontolásra alkalmatlan, nem marad más hátra, mint hogy atomisztikus spekulációkhoz folyamodjunk. Ezért induljunk ki az olvadékból és ennek lehűtése kapcsán igyekezzünk képet alkotni a végbemenő folyamatokról.

Maga az olvadt üveg kétségtelenül az olvasztott sóelegyekkel rokon, *Sutton* és *Silvermann*⁵ különböző alkalkloridokat oldottak fel az olvadt üvegben. Azt találták, hogy az olvadék elektromos vezetőképesége nagyjából additive tevődik össze az üveg és az olvasztott alkalklorid vezetőképeségéből, tehát az üvegben oldott só ionos állapotát változatlanul megtartja.

Azonban az is bizonyos, hogy az olvadéokban molekulás eloszlásban levő sók mellett nagymértékben polimerizált molekulák is vannak jelen, amint azt *Turner* olvasztott Na_2SiO_3 felületi feszültségéből az *Eötvös*-törvény alapján megállapította. A másik kísérleti tény, amely a polimerizáció mellett szól, a nagy viszkozitás. Ismeretes, hogy a folyadék részecskéinek mozgékonyasága a részecskék növekedésével csökken, ezért a viszkozitásnak a hőmérséklettől való változásából polimerizációs folyamatokra lehet következtetni.

Az üveg viszkozitás-görbéje a 3. ábrában szemléltetett jellemző alakot mutatja. Az olvadék viszkozitása (η) hűtésekor csak lassan nő,

¹ *G. Tamman*, Die Aggregatzustände, Leipzig, 1923.

² *G. Tamman*, Z. anorg. Chem. 90, 297, 1914.

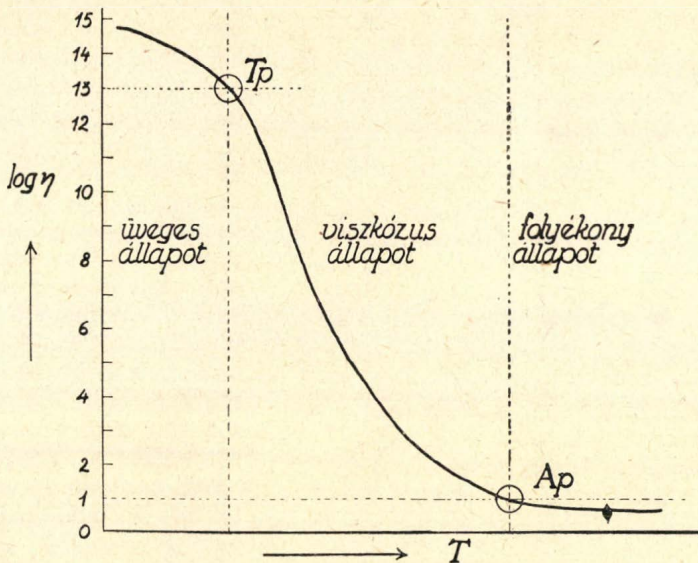
³ *G. W. Morey* and *N. L. Bowen*, Journ. Soc. Glass Techn. 1925.

⁴ Az erre vonatkozó kiterjedt irodalom kritikai bírálatát illetőleg l. *Knapp* O. Disszertáció, Szeged 1927, Trans. Soc. Glass. Tech. 15, 140, 1931.

⁵ *W. J. Sutton* and *A. Silvermann*, Journ. Amer. Cer. Soc. 7, 86, 1924.

míg egy — az üvegfajtára jellemző — hőmérsékleten (Op) rohamosan növekedésnek indul és értéke hamarosan a kezdeti érték 10^{18} -szeresét veszi fel. Egy másik, szintén jellemző hőmérsékleten (Tp) a viszkozitás gyors növekedése megszűnik és további hűtéskor megint csak kis mértékben változik.

A viszkozitás növekedésével karöltve jár az ömledék sajátságainak megváltozása. *Berger* szerint¹ három „állapotot” célszerű megkülönböztetni. Az első a folyékony üveg állapota, mely a sóoldatokhoz hasonló. Hűtéskor az „aggregációs” hőmérsékleten (Op), amely egyébként az olvadáspontnak felel meg, a folyékony állapot a viszkozusba megy át, a fázis lényegileg még folyadék marad, míg a „transzformációs” hőmérsékleten (Tp , ez megfelel a *Simon*-féle be-



3. ábra.

fagyási hőmérsékletnek) beáll a harmadik, a rideg, üvegszerű állapot, amelyben a részecskék immár rögzítve vannak.

Nyilvánvaló, hogy a viszkózus állapotban bekövetkező fizikai-kémiai változások elsősorban abban állnak, hogy az ömledék ionjai és a SiO_2 molekulák nagyobb komplexekké egyesülnek, amelyek között a kisebb részecskék, különösen az alkaliionok, még mozoghatnak. A viszkozitás-görbe tanúsága szerint ez a polimerizáció olyan mértékű lehet, hogy a részek nagysága a kolloid dimenziókat is elérheti. Ez az a kísérleti alaptény, amelyhez az üveg kolloid elmélete kapcsolódik.

A kolloid felfogás egyik szélsőséges képviselője, *Quincke*² az üvegnek a gélekhez hasonló habszerkezetet tulajdonít, ami azáltal jönne létre, hogy az üveg hűtéskor az ömledékből láthatatlan kis

¹ *E. Berger*, *Glastechn. Ber.* 5, 393, 1927/28.

² *C. Quincke*, *Ann. Phys.* 46. 1025, 1915.

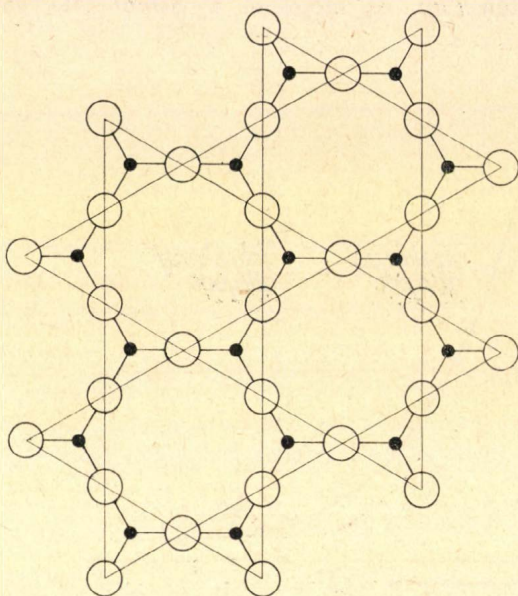
lamellák válnak ki, melyek a SiO_2 különböző allotrop modifikációit tartalmazzák és amelyek ágas-bogas csövecskékké és kamrácskákká állnak össze. Mások szerint¹ az üveget kétfázisos kolloid rendszernek kell tekinteni.

A kolloid szerkezet közelebbi vizsgálatánál nehézségekkel találkozunk. Az egyik nehézség az, hogy nem áll vizsgálati módszer rendelkezésünkre, mert az üveg kolloid részecskéi oly méretűek, hogy ultramikroszkóppal már nem láthatók. Zavart okoz továbbá, hogy az üvegtelenedés következtében is keletkezhetik szuszpenziós kolloid, mert a kristályosodási folyamatok éppen szintén a viszkózus állapotban következhetnek be. Ettől eltekintve azonban *Liesegang*² inkább

azt hiszi, hogy az üvegállapotra jellemző kolloid rendszer emulzoid természetű és az üveg nem egyéb, mint egy ilyen kétfázisos folyadék pszeudomorfózája.

Az a feltevés, hogy az üveg kolloid szerkezetű, kétségtelenül helyes, azonban minden további spekulációnak ugyanannak az ismeretlennek különböző szavakkal való fogalmazása marad mindaddig, amíg maguknak a kolloid részecseknek a szerkezetéről semmi határozottat nem tudunk.

Ezt a kérdést néhány kezdeményezéstől eltekintve³ *Zachariasen*⁴ tette beható vizsgálat tárgyává, akinek üvegmodellje már eddig is sok érdekes eredményt hozott. *Zachariasen*



4. ábra.

abból indult ki, hogy az üveg szerkezetének nagyjából hasonlónak kell lenni, mint a megfelelő kristályos anyagnak, mert több szempontból, különösen mechanikai sajátságokban a két fázis között lényeges különbség nincs. Az üveg tehát olyan kristályrácsszerű szerkezettel bíró fázisnak fogható fel, amelyben a kötések a megfelelő kristály kötéseivel hasonlóak, amelyből azonban a periodicitás hiányzik s amelynek szabad energiája a kristályénál némileg nagyobb. Nagyobb azért, mert az üveg önként igyekszik a kristályos állapotba átmenni, de csak kevéssel, mert az átváltozási tendencia csekély.

¹ L. N. G. Filon and N. C. Harris, Proc. Roy. Soc. London, A, 103 561, 1923.

² R. E. Liesegang, Kolloidchemische Technologie, 634, 1927.

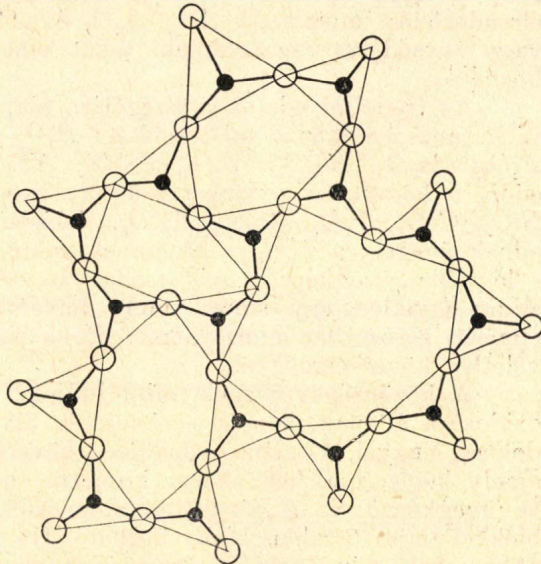
³ R. B. Sosman, Journ. Franklin Inst. 194, 2, 1922, A. A. Griffith, Ref. Koll. Z. 28, 219, 1921.

⁴ W. H. Zachariasen, Journ. Amer. Chem. Soc. 54, 3841, 1932.

Ismeretes, hogy üveg csak bizonyos, üvegeképző oxidok jelenlétében állítható elő, amelyek egymagukban is felvehetik az üveges állapotot. A kristályos oxidok szerkezete általában véve olyan, hogy az oxigén atomok valamiféle poliédert alkotnak a másik atom körül, amely poliéderek közös lapokat, éleket, vagy csúcsokat tartalmazhatnak és oly módon állanak egymáshoz, hogy az egész kristályvázban periodusosan megismétlődnek, vagyis azonos orientációt mutatnak. Hogy egy ilyen kristály az üveges állapotba menjen át, nem kell mást tenni, mint a periodicitást megzavarni, vagyis az azonos orientációt a rács deformálásával, elcsavarásával megszüntetni. A 4. ábrában két dimenzióban fel van tüntetve egy A_2O_3 összetételű oxid lehetséges szerkezete. Amint látjuk, a centrális A atom (fekete pont) háromszögesen van az O atomokkal (körök) körülvéve. Minden O atom két A atomhoz tartozik.¹ Az elemi háromszögek tehát az O atomokon keresztül kapcsolódnak egymáshoz és az orientáció az egész kristályszerkezeten át megismétlődik.

Ha ugyanez az anyag üveget alkot, szerkezetét az 5. ábra mutatja. Világos, hogy a strukturelemek, valamint a kötések módja, erőssége változatlan marad, csupán az egyes háromszögeknek egymáshoz való orientációja különbözik helyről-helyre, tehát a periodicitás megszűnt. Az ábrák összehasonlítása már szemre is mutatja, hogy a két szerkezet energiája között lényeges különbség nem lehet.

Azonban közelebbről is meg lehet határozni, hogy mik azok a feltételek, amelyek teljesítésekor a deformáláshoz kevés energia szükséges. Az első követelmény nyilván az, hogy az oxigén-poliéderek csak csúcsokon érintkezzenek egymással, mert akár éleken, akár lapokon történik az érintkezés, mindig jóval több munkát kell befektetni a rácsszerkezet elcsavarásához, mint az első esetben. Szükséges továbbá, hogy egy O atom legfeljebb két A atomhoz tartozzék, mert ellenkező esetben oly szilárd a kötés, hogy az orientációt csak nagy energia befektetésével lehet megzavarni. Ugyanez áll fenn akkor is, ha az A atomot környező O atomok száma nagy, mert ilyenkor a



5. ábra.

¹ Ezért az A atomra a környező 3 O -nak csak a felét számíthatjuk, vagyis $AO_{3/2}$, tehát A_2O_3 a képlet.

poliéder vagy hexa-, vagy oktaéder és ezek kölcsönös helyzete szintén nehezen változtatható meg. Csak annyi O lehet tehát, hogy vagy háromszögesen, vagy tetraéderesen vegye körül az A atomot. Végül, a rácsszerű szerkezet a kristályhoz hasonlóan csak akkor biztosan térbeli, ha az O -poliéderek legalább három csúcson át érintkezhetnek a szomszédokkal.

Ha mármost megvizsgáljuk, hogy melyek azok az oxidok, amelyek a fenti négy követelménynek megfelelnek, a következőkre jutunk. Az A_2O és AO típusu oxidok nem jöhetnek figyelembe, mert itt kevés az O , tehát egy O atomnak legalább három A atomhoz kell tartoznia. Az A_2O_3 típusu oxidok közül üveget adhatnak azok, amelyekben az O az A atom körül háromszögesen helyeződik el, az AO_2 és A_2O_5 típusuak közül pedig azok, amelyekben az O tetraéderesen elrendeződést mutat. Az AO_3 , A_2O_7 és AO_4 összetételű oxidok okta- vagy hexaéderes szerkezetűek, tehát nem lesznek üveges állapotba hozhatók.

Az irodalmi adatok átvizsgálása alapján a következő oxidoktól várhatunk üvegeképző sajátosságokat: B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 , P_2O_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , V_2O_5 , Sb_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 . Ezzel szemben eddig a következő oxidokat sikerült üvegalakban előállítani: B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 , As_2O_3 . Valószínű hogy V_2O_5 és Sb_2O_3 is adnak üveget; a P_2O_3 -ra nincsenek adatok. Látjuk tehát, hogy míg a legtöbb „üvegeképző” oxid csakugyan elő is állítható üvegalakban, addig egyetlen egy sincs, amely felvenné az üvegállapotot, de az elméleti sorozatban nincs benne. Ez a meglepő egyezés nem lehet véletlen következménye.

A közönséges üvegek, mint tudjuk, nem tisztán az üvegeképző oxidokból állanak, hanem ezeknek és alkali, valamint földalkalioxidoznak elegyei. Általános képletük a következő módon írható: A_mB_nO , amely képlet csak azt akarja kifejezni, hogy egy atom O -ra hány A (üvegeképző) és B (járulékos) atom esik. Ezek szerkezete az előbbiekkel teljes összhangzásba hozható. Ha pl. SiO_2 -hez Na_2O -t adunk, akkor ezzel mindenekelőtt szaporítjuk az O mennyiségét. Ezt az O -t bizonyos határig a Si felveheti. A SiO_2 -ben valamennyi O egyidejűleg két tetraéderhez tartozik. Ha azonban egy tetraéderpont nem közös, akkor a $Si:O$ arányt a Si_2O_5 képlet fejezi ki. A fölös oxigén vegyértékeket a Na köti le. A Na azonban nem válik részévé a $Si-O$ láncolatnak, mert azáltal a struktúra lényeges változást szenvedne, hanem a rendezetlen tetraéderek között szükségszerűen fellépő, statisztikusan elszórt lyukakban foglal helyet, amely lyukak szintén O atomokkal vannak környezve.

Az ily módon keletkezett üveg $2SiO_2$ -re tartalmaz $1Na_2O$ -t, vagyis képlete $Na_2Si_2O_5$ -nek volna írható. Világos azonban, hogy ez nem tekinthető stöchiometria képletnek, mert tetszés szerint, fokozatosan csökkenthetjük a Na_2O mennyiségét és minden esetben üveghez jutunk. Ez a megállapítás teljes mértékben egyezik a tapasztalattal, mert régóta ismert tény, hogy az üveg stöchiometriai képletéről beszélni nem lehet.

De továbbmenve a lyukakat kitöltő ionok természetére is következtethetünk.

A struktura energiáját az ionok megjelenése csak akkor fogja kevéssé megváltoztatni, ha ezek és a sziliciumlánc pozitív ionjai közötti taszítóerők csekélyek. Ez akkor érhető el, ha egyrészt a *B* atomok töltése kicsiny, másrészt az *A* és *B* közötti távolság nagy. De ezt a távolságot úgy növelhetjük, ha nagyobbítjuk a lyukakat. Mivel ezek az ömledék megszilárdulásakor, a szilikát lánc kialakulásával egyidejűleg keletkeznek, nagyságukat nyilván az ugyanekkor beléjükszoruló idegen ion átmérője szabja meg. Az üveg keletkezésének tehát előfeltétele, hogy a *B* ionok kis töltésűek, de nagy átmérőjűek legyenek. Ilyenek: *Na*, *K*, *Ca*, *Ba*, *Pb*, ezek tehát jó üveget adnak, a *Ti* és *Mg* ion nagy töltésénél és kis átmérőjénél fogva nem lesz üvegekészítésre alkalmas, mert az ömledék nem lesz túlhűthető, hanem elüvegtelenedik.

Mivel a vázban előforduló atomok egész más rendű erőkkel vannak kapcsolva, mint a járulékos kationok, a termikus energia először az utóbbiakat fogja leoldani és mozgásképes állapotba helyezni. A hőmérséklet növelésével tehát a *B* atomok vándorolhatnak anélkül, hogy maga a váz összeomlanék, vagy deformálódna. De ezek közül is az egyértékűek vándorlása előbb következik be, mint a kétértékűeké, mert az utóbbiak az őket környező *O* atomokhoz nagyobb erőkkel vannak kötve, mint az előbbiek. Ugyanazon töltés esetén ez az erő annál nagyobb, minél kisebb az átmérő, és ez szabja meg az azonos értékű ionok mozgékonyasági sorrendjét. A *Na* tehát könnyebben vándorol, mint a *K* és mindakettő könnyebben mint a *Ca*.

Mindezekből következik, hogy az üveg kationos vezető, melyben mint legmozgékonyabb ion, a *Na* vesz részt az áram szállításában. Minél több a *Na*, annál jobb a vezetőképesség, a *Na* szegény üvegek rossz vezetők.

Még tovább lehetne folytatni ezeket a következtetéseket, amelyek a tapasztalással mind teljes összhangzásban vannak. Ha az üveget a lágyulás hőmérsékletéig hevítjük, akkor már maga a váz is kezd szétszakadni; hosszú, ágas-bogas, kolloid, vagy erősen polimerizált részekhez jutunk. Ez annyit jelent, hogy az új üvegelmélet a korábbiakkal összhangba hozható és jöllehet egész új utakon indul el, voltaképpen a *Liesegang* féle felfogás továbbfejlesztése, mert valóban feleletet ad arra, hogy az üveg kolloid részecskéi milyen szerkezetűek lehetnek.

Összefoglalva az elmondottakat azt állíthatjuk, hogy az üveg szerkezete körüli homály az utóbbi időben tisztulni látszik. Az üvegtelenedési jelenségek alapos tanulmányozása valamint az üvegfázis termodinamikája körül felmerült nehézség világosan jelöli ki az utat, melyen a kérdés megoldását keresnünk kell s amely először a kolloid elmélethez vezetett, majd azon túl egy olyan modellt produkált, amelynek kvantitatív kidolgozása sok sikerrel kecsegtethet.

Die Struktur des Glases.

(Zusammenfassender Bericht.)

Es werden zuerst die Schwierigkeiten der Herstellung einer idealen Glasphase besprochen. Sodann wird betont, dass sämtliche Befunde, nach welchen das Glas eine kristalline Struktur besitzt, nur für eine Entglasung sprechen, und

nicht den glasigen Zustand charakterisieren. Es wird dann die Theorie des Glases als unterkühlte Lösung behandelt, und gezeigt, dass die Glasphase sich nicht in einem inneren thermodynamischen Gleichgewicht befindet und sich einer thermodynamischen Betrachtungsweise entzieht. Der Temperaturverlauf der Viscosität einer Glasschmelze führt zu der kolloidchemischen Auffassung des Glaszustandes. Eine Antwort auf die Frage nach der näheren Struktur des Glaskolloids wird durch das Modell von Zachariasen gegeben, welches mit der Erfahrung in jedem Hinblick in gutem Einklang steht.

A paprika festékeinek koloriméteres meghatározása.

Dr. vitéz Cholnoky László-tól.

— A pécsi egyetem chemiai intézetében készült dolgozat. —

Érk. 1933. VI. 22.

I.

Mai ismereteink szerint a paprika (*Capsicum annuum* L.) négy, kristályosan is előállítható, carotinoid festéket tartalmaz. Ezek közül a *carotin* semleges, telítetlen szénhidrogén; a *capsanthin*, *zeaxanthin* és *lutein* pedig telítetlen poly-en alkoholok.¹ Ezen utóbbi hármat a dróg eszter alakjában palmitin-, myristin-, stearin-, carnauba- és olajsavhoz kötve tartalmazza.² A paprika pigmentjei tehát — technikai értelemben véve is — szerkezetileg festékviaszok.^{2'} Éppen viasztermészetüknél fogva, a drógból petroléterrel minden nehézség nélkül kioldhatók; ugyanis a carotin és a poly-en eszterek ugyanazon típusú oldószerekben oldódnak.

Az összes polyen-eszterek a *Sorby-Kraus-Willstätter*-féle „Entmischung“-nál (egyenlő térfogatú petroléter és 90%-os methylalkohol, egymás fölé rétegezve) a carotinhoz hasonlóan, a petroléteres fázisba mennek át. Megfelelő elszappanosítás után az eszterekből lehasadt polyen-alkoholok pedig az alkoholos fázisban oldódnak. Ezen elv alapján történhetik a carotin mennyiségi elválasztása a polyen-alkoholoktól. További vizsgálatainknál tehát nem az eredeti esztereket, hanem csak ezeknek színes alkoholkomponenseit használjuk. Mint spektroszkópiai vizsgálatok mutatják, az elszappanosításra használt methylalkoholos káli csupán a zsírsavakat szakítja le, magán a polyen-alkoholon szerkezetileg semminemű változást sem hoz létre. Spektrumuk, színerejük egyforma hidrolízis előtt és után. Az eszterek színerőssége annyival kisebb a belőlük előállítható polyen-alkoholokénál, amennyivel a zsírsav szintelen természeténél fogva a molekulát megnagyobbítja, azt mondhatjuk, hogy a szint felhígítja.

Bár az eredeti drógból a színes alkoholok eszterek alakjában vannak jelen, mégis célszerűbb a meghatározások eredményeit csak az alkohol-komponensekre vonatkoztatni, mert mint említettem, azok

¹ *Cholnoky*: A *Capsicum annuum* festékeinek vizsgálata adszorpciós módszerekkel. (Sajtó alatt. Magyar Gyógyszerésztudományi Értesítő.)

² *Zechmeister és Cholnoky*: Untersuchungen über den Paprika-Farbstoff V. Natürliche und synthetische Ester des Capsanthins. *Liebigs Ann.* 487, 197 (1931).

^{2'} Irodalmi adatok l. *Klein*: Handbuch der Pflanzenanalyse-ben *Zechmeister*, Carotinoide höherer Pflanzen (Polyen-Farbstoffe) 1932.

nem egy egységes savhoz, hanem különböző savakhoz vannak kötve.

Az alkoholos komponensek szétválaszthatók a *Tswett-Kuhn-féle*³ adszorpciós chromatogramm alapján. Szénkéneges oldatból calcium-carbonat-oszlopon⁴ az adszorpció sorrendje a következő: némi elpusztult capsanthin, lutein és zeaxanthin, majd tiszta capsanthin, alatta lutein és zeaxanthin. Az egymás felett elhelyezkedő és egymástól teljesen elütő színű, jól elhatárolt rétegek késsel szétvághatók. Methyl-alkohollal való kioldás után a festékeket a kolorimetrlásra alkalmas oldószerben ismert térfogatra hozzuk és koloriméterben a megfelelő mérőoldattal összehasonlítjuk. Nem közömbös, hogy a festéket milyen oldatban alkalmazzuk. Például a capsanthin színereje alkoholos oldatban sokkal nagyobb, mint éterben; tehát látszólag sokkal több capsanthint mérnénk és így teljesen hibás eredményt kapnánk, ha a megadott éter helyett alkoholt használnánk oldószerül.

Mérőoldatul az összes festékekhez legalkalmasabb az azobenzol 0.1%-os alkoholos oldata. Ezt használja *R. Kuhn* is a carotinoidok mikro-meghatározásához.⁵ Előnye a *Willstätter*⁶ által használt vizes káliumbichromattal szemben, hogy szigorúan követi a Beer-féle törvényt. 0.1%-os alkoholos azobenzol oldat (100.00 mg 100 cm³ 96%-os alkoholban) mér 6.487 mg zeaxanthint (luteint) vagy 0.549 mg capsanthint 100—100 cm³ éterben, illetve 6.388 mg carotint 100 cm³ petroléterben.

Capsanthinhoz a mérőoldat 20 mm rétegvastagság alatt nem használható a színárnyalatok különbözősége folytán. Ebben az esetben a capsanthinoldatot megfelelően hígítani vagy bepárolni kell.

Még pontosabb értékekhez jutunk, ha a koloriméteres méréshez mérőoldatul az illető festék ismert töménységű oldatát használjuk.

Az előbbi, azobenzolhoz viszonyított festékmennyiségekből kitűnik, hogy a capsanthinnak van a legnagyobb színereje. (12-szer színerősebb a zeaxanthin vagy luteinnél.) Tehát ügyelni kell az adszorpció utáni szétvágnáskor arra, hogy capsanthin még csak nyomokban sem kerüljön bele a lutein-zeaxanthin-rétegbe, mert a tizenkét-szer színerősebb capsanthin igen magas látszólagos „xanthophyll”-értéket adna. (Lutein + zeaxanthin = xanthophyll.) Kevés xanthophyll bejutása a capsanthinrétegbe nem okoz lényegesebb hibát, éppen tizenkétszeres színgyengése miatt.

A luteint és zeaxanthint együttesen különítjük el és mint xanthophyllt mérjük, mert egyrészt színerejük egyenlő, másrészt pedig — mint egyenlő összetételű izomerek — tökéletesen csak az adszorpció megismétlése árán volnának elválaszthatók.

Az elválasztások tökéletességének ellenőrzésére minden egyes festéknek célszerű meghatározni a spektrumát, szénkéneges oldatban. (Az összes carotinoidok szénkéneges oldatának abszorpciós-spektruma a legjellegzetesebb.) Az idevonatkozó irodalmi adatok a következők:

³ Ber. Dtsch. Botan. Ges. 24, 316 (1906); Ber. Dtsch. Chem. Ges. 206, 41 (1932).

⁴ lásd I.

⁵ Ber. Dtsch. Chem. Ges. 206, 41 (1932).

⁶ *Willstätter-Stoll*: Untersuchungen über Chlorophyll. Methoden und Ergebnisse. Berlin, 1913; 424. old.

β -carotin.⁷ (5 mg 1 liter szénkénegben; rétegvastagság 10 mm.) I. 525—510 II. 492—475 $\mu\mu$.

Xanthophyll.⁸ (5 mg 1 liter szénkénegben; 10 mm rétegvastagság.) I. 515—501 II. 482—469 $\mu\mu$.

Capsanthin.⁹ (5 mg 1 liter szénkénegben; rétegvastagság 10 mm.) I. 553—533 II. 514—493 $\mu\mu$.

II.

A meghatározás kivitele: pontosan lemért (2·5—5 g) paprikát petroléterrel (Ep. 50—60°) addig perkolálunk, amíg az oldószer már teljesen szintelenül csepeg le (kb. 100 cm³ oldószer szükséges). A kivonatot 20 cm³ 10%-os methylalkoholos kálival főzzük 2 óráig. (Visszafolyó hűtő!) Már ezen elszappanosítás alatt az alsó alkoholos oldat erősen vörösre színeződik. Lehűtés után választótölcsérben az alkoholos fázist egy másik választótölcsérbe visszük át és ott 10—12 cm³ petroléterrel enyhén összerázzuk; az így nyert, alig sárga petroléteres oldatot a főoldattal egyesítjük. A petroléteres oldatot ötször 50—50 cm³ 90%-os methylalkohollal rázzuk. A methylalkoholos oldatokat egyesítjük a második választótölcsérben levő lúgos oldattal, végül 200 cm³ étert adunk hozzá és annyi vizet, hogy az alkoholban levő festék az éterbe menjen át (erélyes rázás kerülendő emulzióképződés miatt). Ha az alsó réteg sok víz hozzáadása után is vörös színű lenne, célszerű a kiétereztést megismételni. (Vízben maradt festéknyom nem számít, mert az ilyen erősen felhígított alkoholban csak az elpusztult és amorf festék oldódik.)

Most tehát két oldatunk van: a petroléter a carotint és egy nyom polyen-alkohol keveréket, az éter pedig a polyen-alkoholokat tartalmazza. Mindkét oldatot vízzel minél többször kimossuk a methylalkohol eltávolítása végett, majd vízmentes nátriumsulfát felett megszáritjuk.

A petroléteres carotin-oldatot kalciumkarbonáton adszorbeáltatjuk. (100 mm magas, 40 mm átmérőjű kalciumkarbonátoszlop, függélyes üvegcsőben, szívópalackra szerelve.) Az adszorpció célja a fentemlített capsanthin-nyomok eltávolítása; a capsanthin ugyanis adszorbeálódik míg a carotin nem. Kimosás szívatás közben annyi petroléterrel, hogy a carotinréteg teljesen kioldódjék (kb. 500—800 cm³). Bepárlás vákuumban 50 cm³-re; koloriméteres összehasonlítás a mérőoldattal.

Az éteres oldatot szárazra párologtatjuk és a maradékot oldjuk 50 cm³ szénkénegben. Adszorpció kalciumkarbonáton, mint fent (150 mm magas, 60 mm átmérőjű oszlop.) Mosás 500 cm³ szénkéneggel. Így a következő chromatogrammot nyertem másfél éves pericarpiumból:

⁷ Zechmeister-Cholnoky: Untersuchungen über den Paprika-Farbstoff. II. Liebigs Annalen 455, 70 (1927).

⁸ lásd 6.

⁹ lásd 1.

2 mm	barnás-vörös réteg	(elpusztult capsanthin)		
4 "	vörös	"	"	"
0.5 "	> ibolya	"	"	"
2 "	kanári sárga	"	(elpusztult zeaxanthin)	
15 "	ibolya	"	} capsanthin	
0.5 "	> sárga	"		
1 "	sötét ibolya	"		
0.5 "	> sárga	"		
3 "	világos lila	"		
3 "	sötétebb lila	"		
2 "	ibolya	"	} xanthophyll	
1 "	festékmentes	"		
5 "	citromsárga	"		
5 "	narancssárga	"		
2 "	festékmentes	"		
2 "	halvány rózsaszínű réteg			

Bár az ibolya színű capsanthinrétegen belül két vékony sárga csík is észlelhető, ezek elválasztása technikailag megoldhatatlan (kis mennyiségüknél és színgyengességüknél fogva a capsanthin koloriméteres értékét nem befolyásolják). A capsanthinréteg alsó része különböző színekben rétegezett. Ezt a részt is a capsanthinhoz soroztam, mert színárnyalatuk a főréteghez igen hasonló, spektrumuk nem mutat nagyobb eltérést. Emiatt a koloriméteren mért capsanthinmennyiség maximális értéknek tekinthető.

A rétegeknek a fenti elvek szerint való szétválasztása után következik a *festékek kioldása* metylalkohollal, majd szűrés, a kalciumkarbonát tökéletes kimosása és végül a metylalkohol elpárologtatása vákuumban. A capsanthint 200, a xanthophyllt 50 cm³ éterben oldjuk. Koloriméteres összehasonlítás 0.1 %-os azobenzollal.

A módszer pontossága az egyes festékekre nézve 10 % hibahatárig terjed.

A meghatározás befejezése után mind a három festékoldatot külön-külön bepároljuk, a maradékokat annyi szénkénegben oldjuk, hogy 1 liter oldat 5–10 mg festéket tartalmazzon és a festékek spektrumait ellenőrizzük.

III.

Fent közölt módszerem szerint meghatároztam a paprika mag- és magházmentes pericarpiumának festéktartalmát. A dróg másféléves volt; a friss növény valószínűleg nagyobb mennyiségben tartalmazza a festékeket. A kereskedelmi forgalomban levő őrölt paprika lényegesen kevesebb pigmentet tartalmaz, mert az őrleményben a pericarpiumon kívül szintelen anyagok is vannak (mag és magház). Azonkívül a megőrölt drógból a kristályos festékek nagy része az idő folyamán elpusztul.

Eredményeimről az alábbi táblázat tájékoztat:

Táblázat.

Sor- szám	A dróg minősége	1000 g-ban talált		
		capsanthin	xanthophyll	carotin
1.	Paprika pericarpium	1'09 g	0'65 „	0'48 „
2.		1'22 „	0'62 „	0'50 „
3.	Örölt paprika I.	0'42 „	0'19 „	0'18 „
4.	„ „ I.	0'47 „	0'18 „	0'19 „
5.	„ „ II.	0'60 „	0'28 „	0'30 „
6.	„ „ II.	0'58 „	0'31 „	0'28 „

Sorszám	Talált spektrumok (5 mg 1 liter szénkénegben) Rétegvastagság 10 mm. Rács-spektroszkóp.					
	capsanthin		xantophyll		carotin	
1.	I. 552—532	II. 522—489	I. 520—500	II. 490—470	I. 527—509	II. 492—473
2.	I. 551—532	II. 512—488	I. 521—501	II. 490—469	I. 526—510	II. 493—473
3.	I. 553—533	II. 513—490	I. 519—502	II. 492—470	I. 525—510	II. 492—473
4.	I. 551—531	II. 512—489	I. 518—501	II. 491—468	I. 525—508	II. 492—472
5.	I. 552—531	II. 512—489	I. 520—500	II. 492—468	I. 524—508	II. 492—472
6.	I. 553—533	II. 513—490	I. 522—501	II. 492—468	I. 526—507	II. 492—472

Végül köszönetet mondok az amszterdami tudományos akadémia *van t'Hoff*-alapjának szíves támogatásáért.

Verfahren zur Bestimmung der Paprika-Farbstoffe des Paprikas.

Von *L. v. Cholnoky*.

Man kann das Carotin durch das „Entsmischung“-Verfahren von Willstätter-Kraus-Sorby von anderen Farbstoffen trennen, weiters lassen sich die Polye-Alkohole, Capsanthin, Lutein und Zeaxanthin (nach Verseifung der Ester) in Schwefelkohlenstoff-Lösung durch die Kuhn'sche Adsorptions-Methode scheiden. Zur Messflüssigkeit diene eine 0'1 % Azobenzol-Lösung (100 mg in 100 cm³ 96 % Alkohol). Diese Lösung zeigt 6'487 mg Zeaxanthin oder Lutein und 0'549 mg Capsanthin in 100—100 cm³ Aether und 6'388 mg Carotin in 100 cm³ Petrolaether. Das Paprika-pericarpium enthält z. Beisp. 1'1 g Capsanthin, 0'65 g Xanthophyll, und 0'50 g Carotin pro Kg.

Vasércpótló nyersanyagok vizsgálata.

Csordás István-tól.

— Dolgozat a kir. József-műegyetem elektrochemiai laboratóriumából. —

Érk. 1933. V. 20.

A világháború végével sokszorosán megnövekedett vámhatárok és az általános politikai bizalmatlanság minden országot arra késztet, hogy a különböző termelési ágakhoz szükséges nyersanyagokat is lehetőleg saját határain belül igyekszik előteremteni.

Csonka-Magyarországnak egyetlen vasérctelepe, mely előkészítést nem igénylő ércel tudja ellátni a nagyolvasztót, a rudabányai. Ez a

bánya azonban nem képes az ország vasércszükségletét fedezni és jelenleg is behozatalra vagyunk utalva.

Tekintettel arra, hogy a rudabányai vasérckészletet kb. 10 millió tonnára becsülik, legfeljebb 10—11 évre volnánk vasércel ellátva. Ez a körülmény már magábanvéve is arra kényszerít, hogy vasércpótló nyersanyagok után nézzünk s felhasználási lehetőségeiket vizsgálat tárgyává tegyük.

Jelenlegi határainkon belül, a már említett rudabányai vasércen kívül három vaselőfordulásról emlékezhünk meg:

1. A Debrecentől keletre és a Nógrád vármegyében előforduló gyeppasércek. Ezek mennyisége oly csekély, hogy nem is érdemes velük foglalkozni.

2. A dunántúli bauxittelepekkel kapcsolatos vasoxidos vörös és az ú. n. pizolitos bauxitok.

3. A Szarvaskő (Heves megye) mellett található titántartalmú (Wehrlitnek is nevezett) vaskő.

I. Vasdús bauxitok.

A dunántúli bauxitokban előforduló vasmennyiség már oly tekintélyes, hogy mint vasércpótló nyersanyag számításba jöhet.

A Gánt és Halimba községek környékén található bauxittelepeken az aluminium gyártására alkalmas bauxitot olyan kéreg takarja, melyben sötétvörös, vasoxidban dús 2—3 mm átmérőjű rögöcskék vannak elhintve. Ambár e kéreg aluminiumoxidtartalma jóval 55 % alá is száll és mint aluminiumérc nem keresett, mégis el kell távolítani ezt a nem értékesíthető kérget, hogy az alatta fekvő aluminiumgyártásra alkalmas bauxit elérhető legyen. E felső réteg vasoxidtartalma (28—34 %) azonban még oly alacsony, hogy közvetlenül kohósítani nem volna gazdaságos. E vasdús bauxitok nemesítésének kérdésével Szarvasy műegy. tanár úr foglalkozott és a vasércdúsítást mágneses szeparáció alkalmazásával oldotta meg. Az említett vasdús nyersanyagot ugyanis redukáló pörkölésnek veti alá, mikor is mágneses hatásokra reagáló vasoxidokat kap, melyek mágneses szeparátorral elkülöníthetők az alapanyagtól. A mágneses szeparátumban már 33—40 % fémvastartalomnak megfelelő vasoxidmennyiség található.¹

A vasércpótló nyersanyagok vizsgálata két irányban folyt: 1. a szeparálási termékben levő vasoxid redukciója szivacsos vassá, 2. az érc redukálása szénnel és a nyersvas kiolvasztása, vagyis a termék kohósítása.

Kohósítás szempontjából igen fontos az az adat, hogy a kohósítandó vasérc könnyen vagy nehezen redukálható-e. A redukálhatóság megítélése úgy történik, hogy a redukálandó ércet szénporral keverve, vascső-tégelybe helyezik és szénporral befedve, nyitott végét agyaggal letapasztják. Ezután 20 percig 900—950 C°-on tartják, majd

¹ Ez az anyag már elegendő mennyiségben tartalmazza a vasat kohósításra, hiszen a jelenleg művelés alatt álló Rudabánya vasérce is átlagosan csak 38 % fémvastartalmú. Jelen vizsgálatok egyik alapanyaga ilyen 38 % fémvasat tartalmazó szeparálási termék volt.

a hevítő térből eltávolítva, levegőn hagyják lehűlni. A lehülésnél bediffundáló levegő oxigénjét az ércre hintett izzó szénpor elégeti és így a redukciós próba oxidáló hatásoktól védve hűlhet le. Egy másik módszernél nem keverik szénporral az ércet, hanem csak a vascsőtégelybe szórva, faszéngenerátorba függesztik be és így teszik ki a generátorgáz redukáló hatásának.¹ Elemzés után %-ban kifejezve adják meg, hogy az érc vastartalmának hányadrésze redukálódott fémvassá. Ezt a százalékos adatot nevezik redukciós foknak.

Ezen módszer szerint folytak a vizsgált vasércel is a redukciós próbák. Azonban a redukciós fok meghatározása nemcsak 950 C°-on, hanem több más hőmérsékleten is történt. A kísérletek ellenállásdróttal megcsévelt tűzálló csőben folytak, mely így elektromosan volt fűthető. A redukálódó anyagot porcellán csónakban helyeztem el a kemencében, melyen a kísérlet alatt generátorgázt bocsájtottam keresztül. E meghatározások eredményeül kaptam, hogy

600 C°-on a redukciós fok	14.3 %
750 " " " "	50.4 %
850 " " " "	51.0 %
950 " " " "	93.2—99.8 %
1000 " " " "	93.1 %

Ezek szerint a vizsgált vasérc igen könnyen redukálható. Érdekes dolog itt, hogy míg a 650—850 C°-on végzett több kísérlet ugyanazt az eredményt adta, addig a 950 C°-on végzett próbáknál a redukciós fok 93.2—99.8 % között változott aszerint, amint más és más széparálási próbából származott a vizsgálat anyaga.

E jelenség okának felderítésénél segítségül jött egy másik kísérlet, melynél alacsonyabb vasoxidtartalmú széparálási termékkel folyt a redukció. E kísérletnél a kemence fűtött terét ellenállásdróttal megtekercselt zsugorított kvarcból készült cső szolgáltatta. A 950 C°-os hevítésnél e csővön a sok használat folytán vékony repedések keletkeztek, melyeken át levegőbediffundálódásra nyílt alkalom. A kísérleti próba lehűtése után fémvas nem volt található, az anyag kifehéredet, híg sósavval való főzéssel a benne levő vasnak csak igen kis hányada volt kioldható és mágneses hatásra nem reagált. E tulajdonságok arra mutattak, hogy az anyagban levő vas lekötésének módja megváltozott és hogy e változás tisztán a hőkezelésnek tulajdonítható. Ha ugyanis ezt az anyagot közömbös, tehát nem redukáló atmoszférában, pl. nitrogéngázban hevítjük 950 C°-ra, a fent leírt jelenség ugyan csak bekövetkezik, míg jól elzárható kemencetér esetében szénnel fémvasig vihető a redukció. A megsérült kemence esetében — noha itt is szénnel volt az anyag keverve — úgy magyarázható a fenti jelenség bekövetkezése, hogy itt a szén a bejutott levegő oxigénjének elégetésére használtatott el és így a vasoxid redukciója szempontjából indifferens atmoszféra alakult ki, a vasoxid pedig valószínűleg az anyag többi aluminium, silícium vagy titán vegyületeivel kapcsolódott újabb vegyületté. A már ily módon kötött vas még 1100 C°-on sem volt szénnel fémvassá redukálható. Hogy a vas lekötése milyen vegyü-

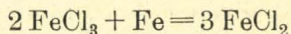
¹ Osann: Lehrb. d. Eisenhüttenkunde, 612. o.

let formájában történik, annak megállapítása nem tartozott e vizsgálatok keretei közé.

Ezzel magyarázhatók a 950 C°-on végzett redukálási próbák eltérő redukációs fokai a különböző kísérletekből származó szeparálási termékeknél. Ha ugyanis a szeparálást megelőző pörkölés nem teljesen azonos körülmények közt folyik le és az anyagnak a pörköléssel kapcsolatos hőkezelése más és más, akkor a vasnak az említett lekötődésre több vagy kevesebb alkalma nyílt az alkalmazott hőmérsékletek szerint. E kötött vas nem is esik nagyobb súllyal a számításba, ha a vizsgált ércet nagyolvasztó táplálására használjuk. A salak megömlésének hőfokán e kötöttség úgyis felszabadul, illetőleg a vas innen is kiredukálható.

Fontos tényező azonban e kötött vas, ha szivacsos vas előállítása a célunk. Az újabb vaselőállítási kutatások ugyanis mindinkább odairányulnak, hogy az ércekből közvetlenül finomított, illetőleg feldolgozásra közvetlenül alkalmas vas legyen előállítható. Ezzel megtakarítható volna a nagyolvasztóból kapott nyersvas utólagos finomítása. A próbálkozások egyrészénél a vas olvadáspontjánál alacsonyabb hőmérsékleten redukáló gázokkal érintkeztetik az ércet, mikor is salakrészekbe beágyazott szivacsos vasat kapnak. Nagy előnye ezen eljárásnak a kohósítással szemben az, hogy a vas nem telítődik szénnel és a redukcióhoz használt szén hamujának káros szennyezései sem jutnak a vasba.

A szivacsos vasat tartalmazó anyagból a vas kitermelésére több lehetőség van. Idetartozik az a mód, midőn salakképző anyagokkal vagy azok nélkül közvetlen beolvasztással kicsurog a már redukált vas. Másik lehetőség CO-al vascarbonylt előállítani, melynek megbonthatásával igen tiszta vas kapható. Harmadik mód a vas kinyerésére az elektrolízises leválasztás. Kloridos fürdőben oldhatatlan anóddal, az anódon fejlődő klór a ferrokloridot ferrikloriddá oxidálja, melynek visszaredukálásáról külön kell gondoskodni, mert különben a gazdaságosság rovására az elektrolizáló áram fogja elvégezni a redukciót. A redukálást és vele együtt a fürdő vas töménységének állandó értékben való tartását egy műveletben végezhetjük el, ha az anolitet finoman elosztott fémvason cirkuláltatjuk. Az oxidáció folytán keletkezett ferriklorid ugyanis újból redukálódik, miközben vasat old



és így a fürdőbe is annyi vas kerül, mint amennyi fémvas onnan levált, illetőleg amennyi az anódon levált klórral egyenértékű.

Ilyen szivacsos vas előállítására a vizsgált szeparálási termékek igen alkalmasak. Nyersanyaguk, a dunántúli bauxitok, már nyersállapotban is eléggé laza szerkezetűek s ez a további feldolgozás folyamán még lazábbá válik. A nyers bauxit hidrátvíztartalma ugyanis meglehetősen nagy, 18—20 %. Midőn ez a pörkölés alkalmával eltávozik, annyira fellazítja az anyagot, hogy az egész szivacsossá, kézzel morzsolhatóvá válik. A szivacsos szerkezet folytán a redukáló gázok igen gyorsan hatolnak a rögök belsejébe, ami azzal az előnnyel jár, hogy a redukcióhoz jóformán csak az elméleti mennyiségű redukáló gázra van szükség.

A redukciót 950 C°-on háromféle redukáló anyaggal végeztem el és szivacsos vasat állítottam elő. Redukáló anyagokul alkalmaztam hidrogént, szénoxidot és dorogi porszenet. Az utolsó esetben a redukcióhoz használt szenet kétféle módon alkalmaztam: 1. összekeverve a szenet a redukálandó anyaggal, 2. külön helyezve el egymás mellett a reakciótérben a szenet és az ércet. Az egyes próbáknál 10 g 52 % vasoxidot tartalmazó ércet használtam. A redukciós kísérleteket szilicellenállással fűthető Marsh-kemencében végeztem. A kemence fűtött tere kvarcső, melyben a redukálandó anyag porcelláncsonakban volt elhelyezve. Mikor a szén és az érc egymástól elválasztva került a kemencébe, akkor háromrekeszes csónakot használtam. A két szélső rekeszben helyeztem el az ércet, a középsőben a szenet. A fémes vas meghatározását úgy végeztem, hogy közömbös ferrikloridoldattal oxidációtól védve összeráztam az anyagot és a keletkezett ferrokloridot n/10 káliumpermanganáttal mértem. A kioldás hidegen, pár perc alatt végbemegy. Az egyes redukciós próbáknál, melyek egy-egy óra hosszúságúak voltak 950 C°-os hőmérsékleten, a következő redukciós fokokat kaptam:

hidrogénnel	redukálódott az összes vas	94.6 %	a
szénoxiddal	" " " "	94.4 %	a
keverve dorogi szénporral	" " " "	93.8 %	a
elválasztva a szénport	" " " "	94.0 %	a.

A redukciós fokok tehát kb. ugyanazok.

A vizsgált vasérc, illetőleg a belőle előállítható szivacsos vas jelentősége fokozódna, ha a vascarbonylon keresztül való előállítás és az elektrolitos vastermelés gazdaságosabb volna. Az elektrolízises vaselőállítás kérdésével alább részletesebben fogok foglalkozni.

A vasban dúsitott bauxit, mint a nagyolvasztó nyersanyaga.

Ha a vizsgált vasdús bauxittal nagyolvasztót akarnánk táplálni, ezt elő kellene készíteni. Ennek legfőbb oka, hogy az anyag a szeparálás miatt szükségképen aprószemű, tehát előbb brikettezni vagy agglomerálni kellene. Másik nehézség, hogy 40—45 % aluminiumoxidot tartalmaz és így a higan folyó salak kialakítása a nagyolvasztóban uralkodó hőmérsékleten nehézségekbe ütköznék. A kohósítás végrehajtására tehát olyan eljárás, illetőleg kemence szükséges, melynél az aprószemű érc közvetlenül felhasználható és a kohósítás hőmérséklete is emelhető a nagyolvasztóéhoz képest.

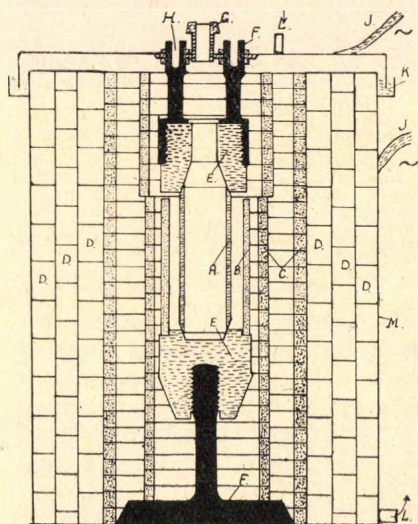
A kialakítandó salaktól megköveteljük, hogy higan folyó legyen, lehető alacsony hőfokon olvadjon és a szükséges adalék minél kevesebb és olcsóbb legyen.

A kohósítási próbákhoz használt érc összetétele a következő volt:

Fe ₂ O ₃	52.6 %
Al ₂ O ₃	42.5 %
SiO ₂	2.92 %
TiO ₂	1.87 %

Az elemzési adatokból látható, hogy az elsalakosítandó rész főtömege aluminiumoxid. Ha tehát az adalék mennyiségét a mini-

mumra akarjuk leszorítani és egyúttal a salak olvadáspontját is lehető mélyre lenyomni, elegendőnek mutatkozik megvizsgálni, hogy milyen kalciumoxid-alumíniumoxid arány az, ahol a legmélyebb olvadáspontot kapjuk. Az irodalmi adatok szerint¹ két olyan kalciumoxid-alumíniumoxid elegy van, melyek olvadáspontja szóbajöhet. Az 1395 C°-on olvadó összetételt kapjuk, ha 50 s. r. kalciumoxidot és 50 s. r. alumíniumoxidot keverünk össze. 1400 C°-on fog olyan anyag olvadni, mely 53 s. r. alumíniumoxid és 47 s. r. kalciumoxidból áll.



1. ábra.

A = a hevített szénecső, B = tűzálló cső, C = tűzálló agyagból készült gyűrűk (H massa), D = infuzória téglá, E = grafitbökök, F = vastartó a grafitbökhöz, G = üvegfedéllel zárt kémlelő nyílás, H = vízhűtés számára vályú, I = áramvezetők, K = olajzár, L = be- és kivezető csövek gázöblítéshez, M = vörösrézkepeny.

tetve. A külső gyűrűsor és a rézköpeny közötti teret infuzória téglá tölti ki. A szénecső befogása a grafitokba vájt kónuszokkal történik. A felső grafitbő a kemence harangalakú felső részéhez van erősítve és azzal együtt leemelhető. A gázra való zárást azáltal érjük el, hogy a harang az alsó kemencerészre erősített, olajjal töltött vályúba merül. A kemencének így két részre választott köpenyrészei egyúttal a kemence két pólusát alkotják és ezekhez csatlakoznak az áramhoz vezető kábelek.

A kemence energiaszükséglete 2000 C°-on 6 cm átmérőjű, 30 cm hosszú szénecső esetében kb. 20 Kw. A hőmérsékletmérések Siemens-Kurlbaum-féle pirométerrel történtek.

¹ Internat. Crit. Tabl. Vol. IV. p. 87. Fig. 13.

Ezen az alapon elindulva, az érchez annyi égetett meszet adtam, hogy a salakban 1 s. r. alumíniumoxidra 1 s. r. kalciumoxid jusson és annyi faszénport, amennyi a redukcióhoz elméletileg szükséges. A kohósítási próbák elvégzéséhez használt kemence a Műegyetem elektrochemiai laboratóriumának konstrukciója. Amint a mellékelt keresztmetszeti rajzából is látható, ellenállásos fűtésű elektromos szénecső-kemence.

A hevített szénecső gázra záró vörösrézkepenybe van beépítve és így az egész kemencetér tetszőleges gázzal kiöblíthető. A hevítendő anyag téglában a szénecsővön belül helyezhető el és az alsó grafitbőben nyugszik. Hőszigetelés céljából a szénecsövet kerámiai masszából készült (H massa) cső veszi körül. Ezt tűzálló agyagból való két gyűrűsor zárja körül, melyek közötti tér, valamint az alsó grafittartó vas és az alsó gyűrűsor közötti tér is samott-darával van kitöltve. A darás kitöltés az áttekinthetőség kedvéért az ábrán nincs feltüntetve.

A kohósítandó érepróba széncsöből készült tégelyben volt a kemencében elhelyezve. 1400 C°-ig az anyagon világosabb-sötétebb pontok láthatók az anyag szemcsézettségének megfelelően. 1410 C°-on a foltok eltűnnek, az anyag összeesik és egyenletesen izzik. Lehűlés után az olvadék alsó felében kisebb-nagyobb vasregulusokat találtam. Ez a kép arra mutat, hogy a salak e hőmérsékleten még sűrűn folyó, a vas csak nehezen tud benne mozogni. Ezért a következő kísérleteknél 1450 C°-ra emeltem a hőmérsékletet. Ekkor alul egybeolvadt vasregulust, felül világos-zöldes színű, egyenletesen összeolvadt salakot kaptam.

A regulus horgos törésű, hidegen is jól kalapálható lemez, összetétele a következő:

Fe	95·28 %
Si	0·27 %
C	4·27 %
S	0·00 %
P	0·00 %
Ti	0·00 %

Feltűnőnek látszik itt, hogy noha a széntartalom magas, a vas mégis már hidegen nyújtható. Ennek az a magyarázata, hogy a redukcióhoz faszenet használtam. A kohászati tapasztalatok szerint pedig a faszénnel kohósított vas mechanikai tulajdonságai sokkal jobbak, mint koksz alkalmazása esetén. Az eltérő viselkedés valószínű oka pedig az, hogy a faszénnel készült nyersvasban a grafit sokkal finomabb szemcséjű, mint a koksszal előállított nyersvasban.¹ Másrészt figyelembe veendő az is, hogy a vizsgált vasérből kapott vas kén- és foszformentes.

A salak összetétele a következő:

SiO ₂	3·01 %
Fe ₂ O ₃	1·26 %
TiO ₂	2·05 %
Al ₂ O ₃	49·48 %
CaO	43·96 %

A salak elemzése mutatja, hogy a szándékolt alumíniumoxid-kalciumoxid = 1 : 1 arányt nem kaptam meg a salakban. Ennek az az oka, hogy az adalékul használt égetett meszet külön nem elemeztem meg és mivel kissé már porladt volt, részben kalciumhidroxidot is tartalmazott. Másrészt az is kitűnik, hogy a kevés titán- és szilícium-dioxidtartalom nem befolyásolja lényegesen a salak olvadáspontját.

A következő kísérletnél számításba véve a használt mészaladék víztartalmát is, az adalék mennyiségét növeltem, de a többi kísérleti körülmény változatlan maradt. Most az anyag 1400 C°-on olvadt össze. Ezután a kemence hőfokát még 40 C°-kal emeltem, hogy a vas könnyebben kicsoroghasson. Az eredmény ismét egy vasregulus volt, felette egyenletesen összeolvadt világos-zöldes színű salakkal.

¹ Osann: Lehrb. der Eisen- und Stahlgiesserei, 174. old.

A vas összetétele:

Fe	95.48 %
Si	0.10 %
Ti	nyomok
S	0.00 %
P	0.00 %
C	4.42 %

A salak összetétele:

Si	3.14 %
Fe ₂ O ₃	1.07 %
TiO ₂	1.96 %
Al ₂ O ₃	47.21 %
CaO	46.71 %

A vas mechanikai sajátságai ismét olyan jók, mint az előbbi kísérletben kapott vasnál.

Mint az elemzésből látható, itt már sikerült elérni a mész-alumíniumoxid 1:1 arányt, de a salak olvadáspontját csak 10 C°-kal sikerült csökkenteni az előző kísérlethez képest, ahol a mész mennyisége valamivel kevesebb volt.

A vizsgált bauxitszeperálási termék tehát, mint a fenti vizsgálatokból kitűnik, bár a szokásosnál magasabb hőmérsékleten, de jól kohósítható. Előnye, hogy a belőle előállított vas kén- és foszformentes, csupán szilíciumot és szenet tartalmaz. Hátránya, hogy a salakképzéshez szükséges adalék az érc salakanyagainak mennyiségével közel egyenlő.

II. A szarvaskői vaskő.

A szarvaskői vaskövet először ásványnak (homogén anyagnak) vélték és *lievrit*-nek nevezték. Később *Wehrle* néhai selmeci akadémiai tanár elemzése alapján *Kobell* német mineralógus kimutatta, hogy nem azonos a lievrittel, miért is *Wehrle* tiszteletére *wehrlit*nek nevezte el. A szarvaskői vaskövet *Kobell* is ásványnak tartotta, míg nem *Fischer* 1846-ban kimutatta, hogy a szarvaskői vaskő nem ásvány, hanem kőzet, vagyis nem homogén anyag.

A szarvaskői vaskő szintén olyan tömegben fordul elő, hogy alkalmas vaselőállítási módszer birtokában a vaspótlásban mint komoly tényezőt vehetnők számításba.

Dr. Pálffy Mór becslése szerint¹

A) fel van tárva	2,827.350 tonna
B) reménybeli	2,355.000 „
összesen	5,182.350 tonna

Összetételére több elemzést találunk az irodalomban. Ezen elemzési adatok egymástól lényegesen eltérnek, ami természetes is, mert a vaskő nem egynemű, határozott összetételű ásvány, hanem mint már *Szabó József* rámutatott,² összetett, kristályos kőzet, mely olivin, diallagit, amfibol, földpát és magnetit ásványok szemcsés elegye. Ezért a vizsgálatokhoz használt mintát megelemeztem és a következő összetételt állapítottam meg:

¹ Papp K.: A magyar birodalom vasérc- és szénkészlete, 248. old.

² U. o. 247. old.

SiO ₂	31.44
TiO ₂	11.37
Al ₂ O ₃	1.55
Fe ₂ O ₃	6.20
FeO.	28.47
MgO.	14.75
CaO.	5.52
H ₂ O	1.00

Az elemzés szerint az érc fémvastartalma átlagban megközelíti a feldolgozható vasérccek alsó határáként tekintett 25–30 % fémvastartalmat.

A szarvaskői vaskőből való vasolvasztással próbálkoztak is már a mult század elején, de a nehezen olvadó diallagit miatt nem tudták megolvasztani. A XX. század első évtizedében újból megkezdtek a kohósítási kísérleteket.¹ Az újabb kísérletek főleg azt célozták, hogy titántartalmú vasat állítsanak elő. A titántartalom folytán a vas nyomási és szakítási szilárdsága lényegesen megnövekedik és a grafitkiválás is javul. Kéregöntvényeknél, acélöntödei kokilláknál igen jól bevált a titántartalmú vas.² Javító hatását főleg arra vezetik vissza, hogy kitűnő desoxidálószer és a nitrogénhez is nagy affinitással viseltetvén, a vas gáztalanításánál is kedvező hatást fejt ki. E kísérletek sem tudtak azonban az iparban is használható eljárást eredményezni.

Ha ezen ércet vasércpótlás szempontjából vizsgáljuk, két irányban haladunk. Kereshetjük egyrészt azokat a lehetőségeket, melyekkel vasat, másrészt azokat, melyekkel titántartalmú vasat tudnánk az ércből termelni.

A titántartalmú érccek kohósításánál rendszerint a higan folyó salak képzése és a titánnak a salakba való vitele okoz nehézséget. A titántartalom sűrűnfolyóvá teszi a salakot és így a kohósítás jóval több tüzelőanyagot igényel. Egyes kutatók szerint (*Rossi*) a titán teljesen a salakba vihető és a salak higan folyik, ha a salakban a savképző oxigén aránya a bázisképző oxigénhez, 4:3. A salakszámításnál azonban $1 \text{ TiO}_2 = \frac{3}{4} \text{ SiO}_2$ -nek veendő.³ Általában a titán igen hajlamos arra, hogy a salakban ú. n. „követ” létesítsen és e miatt a salak lecsapolásánál nehézségek mutatkoznak, a nagyolvasztó falán pedig odanövések keletkeznek. Wöhler találta meg egy harzi nagyolvasztóban e kikristályosodásra hajlamos Ti_5CN_4 összetételű vegyületet, mely megszilárdulva, fajsúlyának megfelelően a salak és a nyersvas érintkezési felületén foglal helyet. A magnéziumoxidban dús salakok általában könnyebben felveszik a titánt, ezért ez a titántartalmú vasérccek kohósításánál nem hiányozhatik a salakból. Kedvelt adalék a titános vasércceknél a dolomitos mészkő. A titános vasérccek kohósítására végzett kutatások valószínűvé teszik, hogy a titán a salakban mint Ti_5CN_4 és mint TiO_2 , a nyersvasban pedig mint titán-carbid van kötve.⁴

¹ Papp K.: A magyar birodalom vasérc- és szénkészlete, 251. old.

² Osann: Lehrb. der Eisen- und Stahlgiesserei, 188. old.

³ U: o. 643. old.

⁴ Osann: Lehrb. der Eisenhüttenkunde, 644. old.

A szarvaskői vaskővel végzett vizsgálatomnál először úgy igyekeztem az adalékot megválasztani, hogy a salakban a savképző oxigén és a bázisképző oxigén aránya a Rossi ajánlotta 4:3 viszonynak feleljen meg. Minthogy a vaskőben elegendő magnéziumoxid van s az érc $\frac{1}{3}$ -át szilíciumdioxid alkotja, a szükséges bázisos adalékul csak meszet használtam. Figyelembe vettem a salakszámításnál, hogy $1 \text{ TiO}_2 = \frac{3}{4} \text{ SiO}_2$. A redukcióra annyi faszenet adtam hozzá, amennyi az elméletileg várható fémvas súlya. A keveréket magnezittégelybe helyeztem és a fent leírt elektromos kemencében hevítettem. A keverék 1550 C°-on habzás közben olvadt össze. A tégely fenekén olvadt vasregulust kaptam ágasbogas, hólyagos olvadékba foglalva. Ez az olvadék nagyon kevés volt; rézvörös, bronz, acélkék színű dudorodásokkal (Ti_5CN_4 , TiN , $2 \text{ Ti}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ TiO}_2$ összetételű titánvegyületek), míg a salak főtömege eltűnt. A hiányzó salakot a magnezittégely szívtá fel, még pedig olyan egyenletesen, hogy csak a tégely súlynövekedéséből és falvastagságának megváltozásából lehetett a gyarapodást észlelni; különben szabályos, hengeralakú és símafalú maradt.

A következő kísérletnél szénecsőtégelyt használtam. Az egybeolvasd ismét 1550 C°-on következett be, lehűlés után az olvadék alján feküdt a vasregulus, fölötte az egybeolvadt salak.

A vas összetétele:

Fe	94·98 %
Si	0·46 %
Ti	0·18 %
C	4·35 %

A salak összetétele:

SiO_2	34·05 %
TiO_2	12·54 %
Fe_2O_3	1·49 %
Al_2O_3	1·90 %
CaO	32·87 %
MgO	17·20 %

Mint látható, a titán csak igen kis mennyiségben redukálódott, illetőleg jutott a vasba. A vas kristályosan szemcsés, hidegen kalapálva törik. A salak szerkezete tömött, egyenletesen összeolvadt, színe azonban sötétszürke, noha a vas redukciója nem mondható rossznak, mert a salakban mindössze másfélszázalék Fe_2O_3 található. Minthogy a salak olvadáspontja nagyon magas, az érc kohósítása nem gazdaságos, főleg ha tekintetbe vesszük még azt is, hogy az érc vastartalma a könnyebben kohósítható ércek leggyengébbjeinek vastartalmával veszi csak fel a versenyt. Olyan dústításról pedig, mint a bauxit esetében, itt nem lehet szó. Az érc ugyanis annyira tömött, kristályos szemcsékből álló, hogy generátorgázzal való redukálásra nem alkalmas, finomra való őrlése pedig nagy keménysége miatt drága lenne.

Azon kísérleteknél, melyeknél titántartalmú vas nyerése volt a cél, a munka menetét az szabta meg, hogy a titán vagy fémesen ötvöződjék a vassal, vagy, mint az irodalomban leírt kutatások valószínűnek tartják, karbid alakban menjen a vasba; az érc többi része lehet alacsony hőmérsékleten olvadó salakot adjon. Az elsalakosítandó alkatrészek összetételének megfelelően úgy igyekeztem az adalékot megszabni, hogy a magnéziumszilikát-calciumaluminiumszilikát olvadáspont görbéjének megfelelően¹ a következő összetételű szilikátsalak képződjön:

$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (40 %) + Mg SiO_3 (60 %),
melynek olvadáspontja 1304 C°.

Az egyes oxidok ezen elméleti salakban a következő százalékos mennyiségben szerepelnek:

SiO_2	53.16 %
Al_2O_3	14.66 %
MgO	24.10 %
CaO	8.06 %

Ha a vizsgált ércben a titándioxidot nem veszem számításba (mivel az a cél, hogy a titán a vasba kerüljön), akkor csak a SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO fog a salakba kerülni, melyek százalékos összetétele az ércben

SiO_2	31.44 %
Al_2O_3	1.54 %
MgO	14.75 %
CaO	5.52 %

Az ezen oxidokból adalék nélkül képződő salak a következő összetételt mutatná:

SiO_2	59.04 %
Al_2O_3	2.89 %
MgO	28.69 %
CaO	10.36 %

Amint látjuk, a célul kitűzött elméleti salakhoz viszonyítva, ezen adalék nélküli salakban az aluminiumoxid kevesebb, a többi oxid pedig több. Ha tehát itt az aluminiumoxid százalékos mennyiségét aluminiumoxid hozzáadásával az elméleti salak értékére növeljük, akkor az ércből kapható salak összetétele lenne:

SiO_2	51.89 %
Al_2O_3	14.66 %
MgO	24.33 %
CaO	9.10 %

Ezen összetétel kialakítására a fenti összetételű salakosítandó anyag minden 100 g-jában 13.79 g aluminiumoxid szükséges. A gyakorlatban természetesen nem tiszta aluminiumoxidot, hanem pl. bauxitot lehetne hozzáadagolni. A kísérleteknél ehhez a következő összetételű vasdús gánti bauxitot használtam:

Izz. vesz.	15.35 %
SiO_2	4.69 %
TiO_2	3.75 %
Fe_2O_3	25.85 %
Al_2O_3	45.80 %

E bauxitból 23 g tartalmaz 13.79 g aluminiumoxidot. Ezzel együtt azonban a salakalkotórészekhez 1.41 g szilíciumdioxidot is viszünk, miáltal összetételük a következő lesz:

¹ Internat. Crit. Tabl. Vol. IV. p. 89. Fig. 21.

Kialakított salak:		1304 C°-on olv. elméleti salak:
SiO ₂	52·56 %	53·16 %
Al ₂ O ₃	14·45 %	14·66 %
MgO	24·00 %	24·10 %
CaO	8·97 %	8·06 %

Tehát így közelítőleg az elméleti salak összetételét állítottam össze.

A kísérlet előtt a kemenéceteret széndioxiddal öblítettem ki, hogy ezáltal a nitrogént kiűzve, a titán nitrogénvegyületeinek keletkezését megakadályozzam. A hozzáadott faszénpor az elméletileg kapható fémvas súlyával egyenlő. Az anyag egybeolvadása 1300 C°-on következett be. Az olvadék iszapszerűen fortyogott folytonos gázleadás mellett. Ebből a salak nem eléggé higfolyós voltára következtetve, a hőmérsékletet 1400 C°-ig emeltem és ott tartottam a gázfejlődés megszűntéig, tehát a reakció befejeztéig. Lehűlés után likacsos, hólyagos olvadéktömeget kaptam, alján több vasregulussal. Apró regulusok azonban az olvadéokban szétszórva is találhatók voltak. Tehát a salak még 1400 C°-on sem volt elég higfolyós arra, hogy a vas gyorsan lesüljedjen és a gázok is kiszabadulhassanak belőle. Ez arra mutatott, hogy a titándioxid nem redukálódott és nem jutott a vasba, hanem a salakban maradt és annak nehezenfolyását okozza. A salak elemzését mellőztem, mivel főtömege feketeszínű, de világosabbszürke részek is voltak benne az apró regulusokon kívül, tehát úgysem volt homogén. Hogy a titándioxid nem redukálódott, — ami a kísérlet célja volt — úgyis kitűnt abból, hogy a vasregulus elemzése csak 0·19 % titánt mutatott. E regulus összetétele:

Fe	95·02 %
Si	0·33 %
C	4·38 %
Ti	0·19 %

Noha a kohósítás, illetőleg a salak olvadásának hőmérséklete jóval alacsonyabb volt, mint az előző kísérleteknél, ahol a vasképző oxigén és bázisképző oxigén aránya 4:3 volt, mindazonáltal vas kohósítására ez a mód sem mondható gazdaságos eljárásnak. Az ottani viszonyokkal szemben ugyanis csak az alacsonyabb salakolvadáspontban volna haladás. A salak sűrűnfolyása miatt azonban ez az előny is elesik, mert a híganfolyás elérésére itt a már megolvadt salakot kellene magasabb hőmérsékletre hevíteni; azonfelül a bauxitadalék hidrát-víztartalma is igen magas, melynek elűzése további hőtöbbletet kíván.

A titántartalmú vasat célzó további kísérleteknél ezért az adalék alkalmazásáról le is mondtam és megpróbáltam az ércet csak szénhozzáadással redukálni és beolvasztani. Adalék nélkül 1370 C°-on olvadt meg az érc és 1500 C°-on volt oly higfolyós, hogy a vas kicsuroghatott. Elvégeztem a redukciót hidrogénnel is (hogy a titán-carbid képződését megakadályozzam). 1500 C°-on itt is simán ment a reakció, de a kapott regulusok titántartalma egyik esetben sem haladta meg a 0·2 %-ot.

Ekkor arra gondolva, hogy az eddig alkalmazott hőmérsékletek alacsonyak a titándioxid redukciójához, a kísérleti hőmérséklet emelése

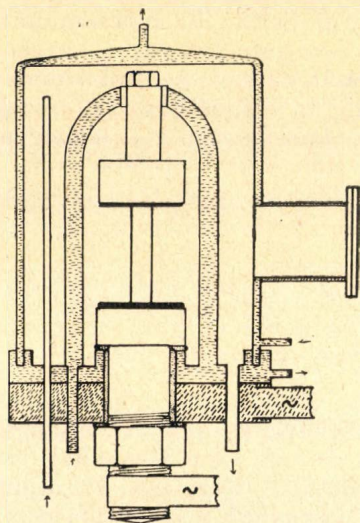
séről gondoskodtam. Első próbának, mint legegyszerűbbet, az alumino-termiás olvasztást alkalmaztam a következő összetételű keverékkel:

25 g érc,
26 g aluminiumdara,
20 g káliumklorát.

Az olvadékban, melyet samott-tégelyben, szabad levegőn kaptam, ezüstösen fehér, nagyon rideg ötvözetet találtam, melynek összetétele a következő volt:

Al	47·4 %
Fe	28·6 %
Ti	2·3 %
Si	21·5 %

Ez az inkább csak kvalitatív célt szolgáló kísérlet arra mutatott, hogy noha a titánnak itt inkább volt alkalm a levegő oxigénjéhez és nitrogénjéhez jutni, a magas hőmérsékleten mégis jóval több titán került a vashoz, mint az előbbi kísérleteknél.



2. ábra.

E minőleges vizsgálatot tovább folytattam, most már annak eldöntésére, hogy a termites redukciónál a titándioxid erőlyesebb redukálódása a hőmérséklet javára irandó-e vagy az aluminiumnak az oxigénhez való nagy affinitása jön segítségül. Ezért egy próbát vakuum kemencében, szénecsőben gyorsan 2000 C°-ra hevítettem. Ezen vakuum kemence, mely ugyan-csak az elektrochemiai laboratórium konstrukciója, vázlatos rajzát a 2. ábra tünteti fel.

A kemence két részből áll. Az alaprésze tányérszerű, mely vízűtés céljára kettősfalúra van készítve. Ebből emelkedik ki egy kengyelszerű, belül szintén vízzel hűthető rézcső, melyről hajlékony rézlemezre erősítve függ a rézfoglalatba csavart kis grafitfömb. Ebbe van erősítve a hevített szénecső felső vége. Alsó vége szintén ilyen grafittestbe illeszkedik, melynek foglalatát tartó vörösréz csavarorsó elektromosan szigetelve hatol át az alaprészt alkotó tányéron. Az egész szerkezet kettősfalú harangrésszel borítható le, mely kvarcablakkal zárt kémlelőnyílással is el van látva. A kettősfalú harang, mely szintén hűthető vízzel, az alaptányéron vályúban fekszik fel és ha e felfekvési gyűrűt piceinnel körülolvasztjuk, a kemence vakuumra zár. Az alapon keresztül a kemence terébe nyúlik az evakuálásakor szükséges rézcső. Az áramhozávezetés egyrészt az alaplaphoz, másrészt az ezen szigetelten átfutó csavarorsóhoz csatlakozik.

Az ércpróbát a hevítendő szénecsőbe préselve és a kemencében elhelyezve, 0·0001 mm higany-nyomásnak megfelelő vakuumot állí-

tottam elő. Ezután az evakuálást végző higanyszivattyút a vele sorba kapcsolt olajszivattyúval együtt működésben hagyva, 2000 C°-ra hevítettem az anyagot. Noha a megolvadt érc javarésze a széncsőből a felső befogás mellett már alacsonyabb hőmérsékleten kihabzott, a benne talált pár apró regulust megelemezve, azokban 2·4 % titánt találtam. Amint a kísérletekből következtetni lehet, a titándioxid szénnel is redukálható, de jóval a szokásos kohászati hőmérséklet felett. E kísérletnél, valamint a következőkben leírt több kísérletnél is azért dolgoztam az ismertetett vakuum kemencében, mert olyan kemence, melyben egyrészt 2000 C° elérhető, másrészt melyből a levegő tökéletesen kiöblíthető volna, nem állt rendelkezésemre. Mivel pedig nitrogén jelenléte esetén a titándioxid teljes redukciója fémtitánná reménytelen, kénytelen voltam a vakuum alkalmazásához folyamodni.

Ellenpróbaképen egy másik ércmintát hidrogénben izzítottam fel 1500 C°-ra, miután az anyaghoz aluminiumdarát kevertem. A regulusok titántartalma azonban 0·2 % alatt maradt. Ebből következik, hogy a termites redukciónál is a magas hőmérséklet tette lehetővé a titándioxid redukcióját, nem pedig az aluminium alkalmazása.

A további kísérleteket az előbb leírt vakuum kemencében folytattam, melyben az ércet faszénporral keverve helyeztem el a hevített széncsőben. Miután a kemencét 0·0001 mm higany-nyomással egyenlő vakuum alá helyeztem, lassan kezdtem hevíteni. A redukció már 900 C°-on megindult. Ezt a következő módon észleltem. A redukció termelte gázokat kb. 5 mm nivókülönbséget mutató higanyzáron át szívta el az evakuáló szivattyú, amivel kettős eredményt értem el. Egyrészt a gáznak a higanyzáron való átbuborékolásából ellenőrizhető a redukció gyorsasága, másrészt a kemencében keletkezett szénoxid, illetőleg széndioxid nyomása 5 mm higanynyomással egyenlő. Így a kemencében állandóan van redukáló gáz és a reakció gyorsabban hajtható végre, mint akkor, ha a gázokat, csak 0·0001 mm higanynyomást tartva, állandóan elszívjuk. A kemence hőmérsékletét fokozatosan emeltem, figyelve mindig a higanyzáron átbuborékoló gázt, nehogy hirtelen hevítéssel sok gáz keletkezzék, mely az olvadt ércet a hevített csőből kipréselné. 1600 C°-on a buborékolás megszűnt, a redukció befejeződött. Lehűtés után a széncsövet összetörtem, salakanyagot nem találtam benne, mert ez a magas hőmérséklet és a vakuum hatására kipárolgott. A redukált fémet sem regulusalakban kaptam, mert a fűtött szénfal a vasat „függésben“ (Heben) tartja, ami a kohászatban ismert jelenség. A vas vékony lemez alakjában csőszerűen bevonja a széncső falát és erősen tapad hozzá. Hogy meg lehessen elemezni, a széncső javarészét lefeszegtettem róla; az erősebben tapadt szénrészecskéket úgy igyekeztem eltávolítani, hogy az egészet achátmozsárban finomra törve, a vasat mágnissal szeparáltam. A szeparálást többszörösen elvégeztem és az így tisztított vas összetételét a következőnek találtam:

Fe	43·48 %
Ti	10·58 %
Si	18·21 %
C	27·44 %

Mivel a salakanyag elpárolgott és így megelemezhető nem volt, az érc eredeti oxidjainak redukálódási fokára alábbi megfontolással következtethetünk. A nyers érc elemzése szerint 26·48 g vashoz az ércből 24·06 g szilícium és 6·82 g titán tartozik. Ha felvesszük, hogy a vasoxidok redukciója teljes, akkor a szilícium- és titándioxid teljes redukciója esetén 43·48 g vasra 39·50 g szilícium és 11·19 g titán jut. A kapott ötvözet elemzése szerint tehát az eredeti titántartalomnak 94·55 % -a, a szilíciumtartalomnak pedig a 46·1 % -a jutott a vasba. A kapott magas széntartalom azzal magyarázható, hogy egyrészt a vas e magas hőmérsékleten sok szenet old, másrészt az irodalmi adatok szerint¹ a titán karbid alakban van a vasban, a titánkarbid pedig magas hőmérsékleten oldja a szenet, mely lehűtésekor grafitalakban kiválik.² Harmadik lehetőség volna még, hogy az ötvözet a hozzátapadt széncsöből eredő zárványokat tartalmaz. Ezt a lehetőséget azonban — mint fentebb is említettem — azzal igyekeztem a minimumra csökkenteni, hogy az elemzendő anyagot finom lisztté törve, mágnessel tíz-tizenkétszer átszeparáltam.

Egy következő kísérletnél sikerült olyan regulust is kapnom, mely nem tapadt a széncső falához. Ennek összetétele:

Fe	51·72 %
Si	21·26 %
Ti	12·96 %
C	14·00 %

Ha itt is elvégezzük azt a számítást, mint az előbbi ugyanilyen körülmények között lefolytatott kísérletnél, kiadódik, hogy ha vasoxidok tökéletesen redukálódtak, akkor

	utóbbi kísérletnél	előbbi kísérletnél
redukálódott a SiO_2	44·25 % -a	46·1 % a
„ „ TiO_2	97·29 % -a	94·55 % -a.

A széntartalomra vonatkozólag helytállóbb a második kísérletből származó regulus széntartalma, mert itt a széncsöből hozzátapadt szénről nem lehet szó.

A végzett kísérletekből következik, hogy a titándioxid atmoszferikus nyomás alatt szénrel is redukálható, csak magasabb hőmérséklet szükséges. Az atmoszferikus nyomás alatt végzett kísérletek közül ugyanis az elért legmagasabb 1550 C°-os hőmérséklet alig különbözik a vakuumban alkalmazott 1600 C°-os temperaturától, mégsem emelkedett e kísérletnél a regulus titántartalma 0·2 % fölé. Az természetes, hogy vakuumban a redukciós hőmérséklet alacsonyabb, mivel a redukálódó oxidok oxigén tenziója a vakuum következtében növekedik.

Természetesen a titántartalmú vastermelésnek ez a módja a szarvaskői vaskőnél nem alkalmazható a gyakorlatban, csupán mint adat kíván szolgálni azon törekvéseknél, ahol titántartalmú vasércből olyan nyersvas előállítása a cél, melynek titántartalma magasabb, mint a nagyolvasztókban előállítható titántartalmú nyersvasaké.

¹ Osann: Lehrb. der Eisenhüttenkunde, 644. o.

² Karl A. Hoffmann: Lehrbuch der anorg. Chemie, 363. old.

III. Vaselőállítás a vizsgált ércekből elektrolizises úton.

Amióta a föld ismert szénkészletének felbecsülése megtörtént, a szénnel való takarékoskodás kérdése is előtérbe nyomult. Ezért indultak meg a különféle próbálkozások a vaselőállítás terén, melyek célja a csak nyersvasat termelő nagyolvasztó kiküszöbölése.

E próbálkozások közé tartozik az a törekvés, hogy a kiváló tulajdonságokat mutató elektrolizises vasat ne csak a kohósítás révén termelt vasfélésegekből lehessen előállítani — amikor is tulajdonképen csak vas-raffinálásról beszélhetünk — hanem közvetlenül az ércekből. Itt két lehetőségre gondolhatunk. Egyik út volna a megolvasztott vasérc elektrolízise, másik pedig vastartalmú oldatok elektrolízise oldhatatlan anóddal.

Az olvasztott vasérc elektrolízise nem jöhet szóba, már csak az ércek magas olvadáspontja miatt sem.

A vizes oldatokból való vaselektrolízishez az ércet oly előkezelésnek kell alávetnünk, hogy az érceben levő vas vizes oldatba átvihető legyen. Erre nézve több lehetőség van. Gondolhatunk savakkal való kilugzásra, Kangro eljárása szerint klóros pörkölésre, a már fentebb említett módszerre, midőn az érc vasvegyületeit szivacsos vassá redukáljuk és ferrikloriddal kioldjuk, végül az érc anódos oldására.

Bármily módon alakítjuk is vízben oldhatóvá az ércek vasvegyületeit, mielőtt a vaselektrolízis gyakorlati megoldásait vizsgálónk, figyelembe kell vennünk a vizes oldatokból való elektrolizises vasleválasztás feltételeit.

A vas erősen elektronegatív fém. Egyensúlyi potenciálját különböző kutatók egybehangzóan — 0.46 V-nak találták. Ehhez járul még, hogy a vas leválási potenciálja még nagyobb, mint az egyensúlyi potenciál; 1 n. ferroszulfát oldatban — 0.67 V. Rüster¹, Förster és Coffetti² vizsgálatai szerint a leválási potenciál az alkalmazott katódos áramsűrűséggel és az aciditással változik. Förster kimutatta azt is, hogy szoba hőmérsékleten az egyensúlyi potenciálnál negatívabb katódpotenciál szükséges a vasleválasztáshoz, továbbá hogy a leválási-feszültség annál jobban közelíti meg az egyensúlyi-potenciált, minél magasabb hőmérsékleten történik az elektrolízis. Mindezekből következik, hogy még gyengén savanyú oldatokból is hidrogénnel együtt válik le a vas. Ez magábanvéve még nem volna baj, mert pl. kádminum és a cink még negatívabbak, mégis leválaszthatók. A nehézség abban rejlik, hogy a stat. nasc. hidrogént a levált vas felveszi és vele szilárd oldatot alkot. A hidrogéntartalmú vason már csökken a leválási feszültség, miért is kevesebb hidrogén fejlődik és köttetik meg a vasban. Így a leválási-potenciál egy bizonyos állandó értékig folyton csökken, és az egyes leválasztott vasrétegekben különböző lesz a hidrogéntartalom. Ezzel pedig az egyes rétegek különböző mechanikai viselkedése is együtt jár. Ez az oka a vaselektrolízisnél ismert lepattogásoknak és a csapadék likacsos szerkezetének. E káros hidrogénfejlődést az elektrolit hidrogénion-koncentrációjának csökkentésével szoríthatjuk vissza. Azonban teljesen semlegesíteni sem taná-

¹ Zschr. Elektroch. 7., 257., 1900.

² Berichte 38., u. 940., 1905.

csos az elektrolitot, mert ez a ferrosók hidrolíziséhez, vagy bázisos sók kiválasztásához vezet, az oldat megzavarosodik és a szuszpendált bázisos sók a katódot bevonják. Elektrolízis közben az anódon ferriklorid keletkezik, miáltal a katódos áramkihasználás csökken, mert az áram egy része a keletkezett ferrisó redukciójára fordítható. Ezen zavarok elkerülésére a *Langbein-Pfanhauser Werke A. G.*, tömény ferroklorid elektrolitot használ (450 g FeCl_2 750 cm^3 vízben), és időnként 2 n. sósavból annyit ad a fürdőhöz, hogy annak savanyúságát 0.02 g HCl/lit. érték körül tartsa. Ez a savanyúság $\text{pH} = 2.9-3.3$ értéknek felel meg.

A leválási-potenciál csökkentését és vele a hidrogénfejlődés visszaszorítását előmozdíthatjuk még az elektrolit töménységének és az elektrolízis hőfokának növelésével. Evvel ugyanis növeljük az elektrolitben az ionok ozmosis nyomását és ezzel a leválási-potenciál értékét sikerül az egyensúlyi potenciálhoz közelebbi értékre leszorítani. A magasabb hőmérséklet egyúttal lehetővé teszi a katódos áramsűrűség növelését és vele együtt az elektrolízis gyorsítását is. A Langbein-Pfanhauser Werke 90 $^\circ\text{C}$ felett végzi az elektrolízist. E magas hőmérsékleten sok víz párologna el, ezért higroszkópos kloridokat CaCl_2 , AlCl_3 , MgCl_2 , is adnak az elektrolithez, melyek a ferrokloriddal higroszkópos kettős sókat alkotnak, s így az elektrolit vízgőztenziója annyira lecsökken, hogy az elektrolízis még 110 $^\circ\text{C}$ -on is könnyen végezhető. Az áramsűrűség 2–20 A/dm^2 . A szükséges feszültség az alkalmazott áramsűrűség és az elektródok egymástól való távolsága szerint 0.45–4.5 V között változik.

Kísérleteimnél, melyek célja ezen irodalmi adatok ellenőrzése volt, ily tömény ferrokloridos fürdőt használtam, melyet a következő módon készítettem:

Mivel a már fentebb vizsgált szarvaskői vaskő kalcium-, aluminium- és magnézium vegyületeket is tartalmaz, megpróbáltam az ércet 1:1 hígítású sósavval főzni. Az oldatlan maradékot leszűrve, a sósavas oldatot megelemeztem és platina elektródok között elektrolitesen redukáltam. Az így kapott elektrolitben az oldott kloridok aránya következő volt:

FeCl_2	63.55 %
AlCl_3	3.25 %
CaCl_2	4.43 %
MgCl_2	28.85 %

A titán- és szilíciumdioxid természetesen sósavval nem volt kioldható. Ezután az oldatot bepárologtattam, mígnem 750 cm^3 vízben 450 g FeCl_2 volt oldva. Ennek megfelelően

20.44 g	AlCl_3
27.92 g	CaCl_2
181.00 g	MgCl_2

volt még az elektrolitben, valamint a fölös sósav semlegesítéséből származó NaCl .

Anódnak 8 mm átmérőjű öntöttvas rudacskát használtam. A vas leválása 0.1 mm vastag vörösrézlemez katódon kezdődött. Az elektró-

dok távolsága 3—5 cm volt. Az elektrolízis vízfürdőre helyezett hengerpohárban 95 C°-on történt. Az áramsűrűség a katódon 10 A/dm² a cellafeszültség 1·3 V volt. Az elektrolit aciditása 0·02 g HCl/lit-nek felelt meg az elektrolízis elején és ezután időnként pár csepp 2 n. HCl-t adtam hozzá. Az elektrolitot CO₂ átbuborékolgatásával kevertem, amely egyúttal védte az elektrolit felületét az oxidációtól. Ilyen körülmények között minél vastagabb lemezek előállítására törekedtem. Szép, egyenletes, tömött leválást azonban csak 0·5 mm vastagságban kaptam, mert ha ezen túl is folytattam a leválasztást a katód szélén vastagabb, göröngyös leválás képződött és az egész lemez meggömbült. Ezáltal az áramvonalmező is deformálódott és a további leválás durva szemcsés tüskékben mutatkozott. Ezek a lemezek levegőn hamar rozsdásodtak, kemények, ridegek, törékenyek voltak. Ezzel szemben 0·5 mm vastagságig készült lemezek egyenletes, apró szemcséjű, tömött leválásból álltak. Levegőn még egy év múlva sem rozsdásodtak meg, amellet hajlíthatók és hidegen kalapálva, nyújthatók voltak. E tulajdonságok alacsony hidrogéntartalomra mutatnak.

Ez a módszer természetesen nem jöhet szóba a szarvaskői vaskóból való vas előállításánál, mert e kísérletek is csak vasraffinálások voltak. Az ércből elektrolízissel való vaselőállításnál alapelv, hogy az elektrolízisnek oldhatatlan anód alkalmazásával kell történnie és a vasban elszegényedő elektrolit vastartalmát mindig az ércből kivonható vassal kell pótolni. E célból pedig az ércet vasvegyületeit oldatba kell vinnünk. Vizsgálunk kell tehát ezen vasvegyületek oldatbavitelére alkalmasnak látszó módszereket.

A szarvaskői vaskőnél az ércnek sósavas fürdőben való anódos oldása nem vezet célra, mert az érc az áramot nem vezeti, sőt az eredmény ugyanaz volt, ha megőrölve, grafitporral keverve anódnak kapcsoltam is. A másik módszer, midőn a 300—1000 C°-on szivacsos vassá redukált ércen az elektrolitot cirkuláltatjuk. Oldhatatlan anód alkalmazása mellett az anódon fejlődő klór ugyanis a ferrokloridot ferrikloriddá oxidálja s ez a finoman elosztott szivacsos vasat kioldja, miközben maga redukálódik és az elektrolit koncentrációja is állandó marad. Ez a módszer sem alkalmazható a szarvaskői vaskőnél. Az érc ugyanis annyira tömött, hogy a redukáló gáz nem tudja az ércdarabokat átjárni, finomra való őrlése pedig az anyag nagy keménysége miatt költséges volna. Különben is itt a vas jórésze szilikátokhoz van kötve, melyeket a szivacsos vas előállításánál szokásos 900—1000 C°-on szénoxidral redukálni nem lehet.

A sósavas oldásnál 24 órai forralással az összes vas 86 %-a megy oldatba; gyakorlatilag ez sem jöhet szóba.

Járható út volna a szarvaskői vaskőnél, ha olcsó elektromos energia állna rendelkezésre, a *Kangro*-féle eljárás. Ez az első vaselőállítási módszer szén felhasználása nélkül. Az eljárás négy részre oszlik: 1. az elektrolízisre alkalmas vassó előállítása klóros pörköléssel; 2. ferriklorid elektrolízises redukciója; 3. finoman elosztott vas leválasztása elektrolízissel; 4. a levált vas beolvasztása redukációs kemencében.

Kangro a klóros pörkölést nem külső hevítésű kemencében oldotta meg, mert a felhevített kemencefalat a klór hamarosan tönkre-

tenné. E helyett elektromosan fűtött izzó széntesteken vezeti át a klórt és az izzó klórt egyszerű tűzálló téglával bélelt aknakemencében fűjja az ércre. Egyrészt a klór fajhője oly nagy, másrészt 2000 C°-on oly nagy melegabszorpció mellett disszociál atomjaira — az elnyelt hőmennyiséget pedig alacsonyabb hőmérsékleten ismét leadja, — hogy az ezekből kapott melegmennyiség elegendő a reakciós hőmérséklet fenntartására, valamint az endoterm reakció hőszükségletének fedezésére is. A magas hőmérsékletű klór amellet sem az izzó széntestet, sem a kemence tűzálló bélését nem támadja meg. Az érc salakanyagai a pörkölésnél nagyrészen visszamaradnak, az illó kloridokat pedig szakaszos lehűtéssel választják el a vaskloridtól. A még ezután is továbbjutó szennyes érceket az elektrolízisnél különítik el a különböző bontási feszültség alapján. A pörkölő kemencéből jövő gázok hirtelen lehűlése vízzel telt vascsövekben történik, melyeket így (100 C° alatt) a klór nem támad meg.

A ferriklorid redukciója és a vas elektrolízises leválasztása szén-anód és kaucsuk-diafragma alkalmazása mellett történik. Az anódtérben levő folyadék tömény kalciumklorid vagy konyhasóoldat, melyet sósavval savanyítanak s ezáltal az anód elhasználódása csökken. A katódfolyadék a vaskloridon kívül kalciumklorid vagy konyhasó vezető sót tartalmaz; savanyúsága 0.01—0.1 normál. A katód különleges acélból készült végtelen szalag, melyhez a levált finom szemcséjű vas nem tapad. Erről mosóba, préselőbe, majd zárt terű indukciós kemencébe jut a vas. A zárt tér azért jó, mert így a vasban oldott hidrogén felszabadulva, redukáló atmoszférát ad és a vas oxidálódását megakadályozza.

Az energiaszükséglet, 1 tonna acélra számítva, 9400 Kwó.

Ha egy Kw óra önköltségi árát a hazai viszonyoknak megfelelően 4½ fillérrel számítjuk, akkor csak az energiafogyasztás minden tonna acélra 423 pengő. Ugyanennek az energiamennyiségnek az ára nagy vízierőtelepeknél csak 70—75 pengő, úgyhogy e nyers számítás is mutatja, hogy a mi viszonyaink mellett ezt az eljárást sem tudnók a szarvaskői vaskőnél versenyképesen alkalmazni.

A vasban dúsított bauxitnál vizsgálva a viszonyokat, azt látjuk, hogy a Kangro-féle eljárás alkalmazható volna olcsó áramárak esetén. A klóros pörkölés helyett azonban sokkal alkalmasabbnak látszik itt a szivacsos vasma való dolgozás. A redukció ugyanis a bauxitnál 900 C°-on simán és gyorsan megy; az érc vastartalmanak, mint a fentebb leírt kísérleteknél láttuk, itt több mint 90%-a redukálódik szivacsos vassá. A gyakorlati megvalósításnak azonban itt is gátat emel az elektromos energia magas ára. Ha a feldolgozás folyamán, ahol lehet, mellőzni igyekeznénk is az elektromos energiát, magánál az elektrolízisnél rá vagyunk utalva, ahol is Kangro fenti adatai szerint minden tonna elektroacél 4500 Kw óra, vagyis hazai önköltségi áramárak mellett 202 pengő terhel, míg vízierőtelepeknél ez csupán 35—36 pengőt jelent.

Összefoglalás.

A végzett vizsgálatokból leszűrhető eredményt a következőkben összegezem:

1. A jelenlegi Magyarországon ismeretes vaselőfordulások közül, mint vasércpótló nyersanyagok, mennyiségüknél fogva a dunántúli vasdús bauxitok és a szarvaskői vaskő jöhetnek szóba.

2. A dunántúli vasdús bauxitokból kapható vasban dúsított termék 1400—1500 C°-on jól kohósítható. A kapott nyersvas kén- és foszformentes. Nagyolvasztó táplálására csak előkészítés (brikettezés) után lenne alkalmas. Inkább olyan kemencébe való, ahol az ércréteg nem magas és a hőmérséklet is 1400—1500 C°-ig emelhető.

3. A vizsgált bauxittermék szivacsos vas előállítására kiválóan alkalmas. Az így termelhető szivacsos vasat, mint az ércekből elektrolízissel előállítható vas nyersanyagát tekintve, a salakrész a vaselektrolízist is gazdaságosabbá tehetné.

4. A szarvaskői vaskő kohósítását vasra, általában csak a nagyolvasztóban uralkodó hőmérséklet felett lehet végrehajtani. Ez azonban a nagy hőszükséglet és az aránylag sovány vastartalom miatt nem látszik gazdaságosnak.

5. Vakuumban redukálva a szarvaskői vaskövet, 1600 C°-on a titán-dioxidnak kb. 95%-a redukálható, illetőleg annyi titán vihető a vasba.

6. Újabb eljárásokkal mindkét érc vastartalma oldatba vihető úgy, hogy az oldatból a vas elektrolízissel leválasztható, de a gyakorlatba való átültetés csak olcsó elektromos energia birtokában lehet gazdaságos.

* * *

Hálás köszönettel tartozom dr. Szarvasy Imre műegy. ny. r. tanár úrnak azért a fáradhatatlan érdeklődésért és szíves támogatásért, melyel munkám elkészültét lehetővé tette.

Untersuchung minderwertiger Eisenerze.

Durch den Trianoner Frieden verlor Ungarn seine Eisenerzgruben bis auf die von Rudabánya. Zwei minderwertige Erze, mit nennenswertem Eisengehalte, kommen in solcher Menge vor, dass aus diesen der ganze Eisenbedarf des Landes gedeckt werden könnte. Diese sind die eisenreiche obere Schicht der Bauxitlager und der Eisenstein von Szarvaskő. Es wurden Versuche angestellt, wie aus diesen minderwertigen Erzen vorteilhaft Eisen erzeugt werden könnte.

Aus dem eisenreichen Bauxit kann durch reduzierendes Rösten und nachfolgender Separation ein Produkt mit cca 38% Eisen erhalten werden. Dieses müsste, wegen seiner lockeren Struktur brikettiert in den Hochofen gelangen oder in einem entsprechenden Ofen mit niederer Schicht bei 1400—1500° verhüttet werden. Das separierte Produkt eignet sich besonders zur Erzeugung von schwammigen Eisen, welches zu den neueren Verfahren (elektrolytisches Eisen) unentbehrlich ist.

Der Eisenstein von Szarvaskő, mit 25—30% Eisen und 11—12% Titansäure kann im Hochofen nicht verhüttet werden, da zur Reduktion höhere Temperatur erforderlich ist. Des geringen Eisengehaltes wegen ist aber dieses Verfahren nicht rentabel. Versuche im Vacuumofen zeigten, dass Titansäure mit Kohle bei 1600° reduzierbar ist und hiebei 95% des Titans ins Eisen übergehen.

Beide Erze könnten nach dem Kangro-Verfahren verarbeitet werden, dazu wäre aber billige elektrische Energie notwendig.

St. Csordás.

Moissan-féle vasolvadékok vizsgálata.

Papp Elemér-től.

— Dolgozat a kir. József-műegyetem elektrochemiai laboratóriumából. —

Érk. 1933. VI. 30.

A szénnel telített és hirtelen lehűtött vasolvadékokból *Henry Moissan* a múlt század végén kristályokat különített el, melyek a természetes gyémánt tulajdonságaival bírtak. A gyémánt mesterséges előállítására vonatkozó kísérletek azonban már 1828 után kezdődtek.

*Cagniard de La Tour*¹ 1828-ban kapott állítólag mesterséges gyémántokat, de ezek *Thenard*² elemzése szerint alumíniumoxidból, vasoxidból és kovásvából álltak. *Gannal*³ széndiszulfidból foszfor hatására vélt gyémántot előállítani, ezt azonban *Gore*⁴ megcáfolta. *Moissan*⁵ megállapította, hogy a Gannaltól említett csillogó pontok valószínűleg épúgy, mint *Lionnet*-nél, a széndiszulfid víztartalmából származnak. *Despretz*⁶ 1849-ben, platina és szénecsúcsok között létesített elektromos ívet és rendkívül kemény kristályokat kapott, melyek azonban Moissan szerint szilíciumkarbidből álltak. *Lionnet*⁷ 1856-ban $\text{Zn}-\text{CS}_2-\text{Au}$ galvánelemben talált állítólag gyémántot; ezt is Moissan cáfolta meg. *Hannay*⁸ 1880-ban érdekes kísérletről számolt be, mely élénk irodalmi vita tárgyát képezte. Acélbombában paraffinolajat hevített fém lithiummal. A kísérletnél csillogó oktaédereket kapott, melyek a gyémánt tulajdonságaival bírtak, s az elemzés szerint 97 % szénen tartalmaztak. Moissan szerint a kísérlet még csak nem is reprodukálható. *Combes*⁹, majd *Maskelyne*¹⁰ viszont Hannay mellett foglaltak állást. *G. Rousseau*¹¹ volt az első, aki gázból próbált meg gyémántot előállítani; acetylénben létesített ívfény segítségével. Ugyanezen évben (1893.) *Berthelot*¹² is közlésezi a yasfoszfidban oldott szén kristályosodására vonatkozó kísérleteinek eredményét. *Friedel*¹³ állítólag fekete gyémántokat talált, mikor zárt csőben öntöttvas-forgáccsal kengőzőket hevített 400—500 C°-on. *Marsden*¹⁴ ezüstben oldott szénen és szerinte lehűléskor a szén gyémántalakban kristályosodik ki.

Ebben az időben jelentek meg a francia akadémián Moissan kutatásainak első eredményei (1892). Eleinte az általa először elkülönített rendkívül reakcióképes fluorgázzal próbált eljutni a szabályos

¹ Pogg. Ann. **14**, 535.

² Journ. Chim. med. **4**, 382.

³ Beobachtungen über d. Einwirk. von P. auf reinen CS_2 .

⁴ Journ. Chim. med. **4**, 382.

⁵ Ann. chim. et. phys. **7**, 8. 469.

⁶ Compt. rend. **28**, 755.

⁷ Journ. f. prakt. Chemie, **99**, 62.

⁸ Chem. News. **41**, 106. — and Stokes. Proc. Roy. Soc. London. **30**, 450.

⁹ Moniteur scient. **17**, 785.

¹⁰ Chem. News. **41**, 4. 97.

¹¹ Compt. rend. **117**, 164.

¹² Compt. rend. **117**, 164.

¹³ Berichte **26**, 180.

¹⁴ Proc. Roy. Soc. London. **30**, 450.

rendszerű szénmódosulathoz, majd, a természetes gyémántok hamutartalmának vizsgálata alapján, a vasma fordította figyelmét. Elgondolása szerint a szénnel telített vas kihűléskor kitágul, s így a külső szilárd kéreg hatalmas nyomás alatt álló belső teret zár magába, hol a vas még folyós állapotban van. Ebből kristályosodik ki a gyémánt. Ugyanez áll az ezüst olvadéokra is. Az olvadékok készítésére mészből készült ívkemencéjét használta. A más helyen ismertetett feldolgozás után a reguluszokból kristályos maradékot kapott, mely összes tulajdonságaiban a gyémánttal egyezett. Körülbelül 330 olvadék vizsgálata alapján megállapította, hogy igen sok tömör regulusz tartalmaz mesterséges gyémántot. Később javított a kihasználáson úgy, hogy az izzó vasolvadékba kevés piritet, ferroszilíciumot vagy szilíciumot adagolt. A gyors lehűtés vízbe merítéssel, vagy fémbe (Pb, Cu, Fe) öntéssel történt. Kísérletezett világítógáz atmoszférával is. A fáradságosan összegyűjtött anyagot oxigénben elégetve elemezte; néha teoretikus széndioxid mennyiséget kapott, néha azonban 20 %-ig is felment a hamu mennyisége.

Moissan¹⁵ munkájával körülbelül megoldottnak tekintették a mesterséges gyémántkészítés feladatát, legalább is minőségi szempontból.

Combes¹⁶ volt az egyetlen, aki kétségbe vonta a gyémántok létezését és magas széntartalmú szilíciumkarbidoknak minősítette Moissan kristályait. Hivatkozott *Leon Franck*¹⁷ elemzésére, aki egy nagyolvasztó salakjának szeparálásakor 86 % szenet és 14 % szilíciumot tartalmazó, nagy keménységű kristályokat különített el. *Borchers*¹⁸ elméleti megfontolásokat közölt Moissan gyémántjairól s azok mikroszkopikus méreteit próbálva megokolni, felvetette a katalízises kristályosodás problémáját is. *Moyat*¹⁹ zárt palackban folyékony szénsavban ívfénnyel óriási nyomást létesített s így állítólag gyémántot tudott elkülöníteni a reakciótermékből. Más nyomokon indult el *Friedländer*,²⁰ majd *Hasslinger*.²¹ Ők a gyémánt természetes keletkezésének feltételeit próbálták utánazni, s ezért a gyémánttartalmú kőzetekből (kimberlit, olivin) készítettek széntartalmú olvadékokat. *Baur*, *Sichling* és *Schenker*²² is ezt a módszert választották, de eredmény nélkül. *Henry Fischer*²³ visszatért a Moissan-féle vasolvadékokhoz, de a fűtést nem ívkemencével, hanem ellenállásos hevítéssel oldotta meg. *Rosset*²⁴ acéolvadékot nagy nyomás alatt hűtött le, s a könnyen széttörő kristálykákat megkapta amint Moissan leírta. *Crookes*²⁵ acélbombát használt, amelyben robbanással 8000 atm. nyomást és 5000 C° fölötti hőmérsékletet tudott — számítása szerint — elérni. *A. Ludwig*²⁶ észlelése szerint senek ellenállásos hevítésénél, 2200 C°

¹⁵ Four. électrique Compt. rend. 116, 218, 140, 277.

¹⁶ Combes: Zschr. anorg. Chemie 115, 145.

¹⁷ Stahl u. Eisen. 16, 585.

¹⁸ Zschr. Elchem. 1897, 394.

¹⁹ Chem. Rundschau 378, 223.

²⁰ V. d. Ver. z. beförd. d. Gew. 1898.

²¹ Monatshefte. 23, 817.

²² Zschr. anorg. Chem. 1915, 313.

²³ Electric World a. Engineering 45, 844.

²⁴ Compt. rend. 123, 113.

²⁵ Proc. Roy. Soc. London. 76, 458.

²⁶ Zschr. Elchem. 17, 971.

körül megnő az ellenállásuk, amiből a rosszul vezető gyémánt jelenlétére következett. Szerinte is 2300 atm. nyomás alatt történő gyors lehűtés alkalmas e kristályok rögzítésére. *Hoyer mann*²⁷ thermit reakcióval állított elő vasolvadékot, melyet hideg vízben hűtött le és állítása szerint feltűnő nagy gyémántkristályokat talált. Litium, titán, ezüst szennyezés még javított a kihasználáson. *Burton*²⁸ 1907-ben ólom-kalcium ötvözetet telített szénnel, és a vízgőzzel megbontott olvadékból kristályos maradékot kapott. *Bolton*²⁹ természetes gyémántkristályok növelését próbálta meg, 100 C°-on, világítógáz atmoszférában, 14 % natrium amalgám felett.

*La Rosa*³⁰ a hangos ívfény hőmérsékletén készített állítólag gyémántot. *Majorana*³¹ fehéren izzó szénpalcára robbanással létesített hatalmas nyomás segélyével acéltömböt szorított. Így akarta biztosítani a szén átalakulására kedvezőnek tartott magas nyomást és hőmérsékletet. *Threllfall*³² 20.000 atm. nyomáson próbált grafitot olvasztani, hogy ily módon jusson a szabályos kristályrendszerű szénhez. Közben a nagyolvasztók salakjainak maradékában *Fleissner*³³ fekete gyémántokra bukkant. 1917-ben jelent meg *O. Ruff*³⁴ munkája, mely hatalmas kísérleti anyagot ölel fel. A három évig tartó kísérlet-sorozatok egy része az addigi publikációk kritikai vizsgálatára vonatkozott, a többi pedig új ötleteket próbált megvalósítani. Ezek legfőbbjénél természetes gyémántkristály szerepelt, mint kristályosodási centrum, s e körül kellett volna a szénnek leválnia. A hevített kristály öblítésére a legkülönbözőbb széntartalmú gázok, olvadékok és folyadékok szolgáltak. Az összes kísérletek negatív eredménnyel végződtek, s a megjelent közlemények közül is csak Marsden és Moissan publikációinak ad hitelt.

A világháború utolsó évében közölte *Ch. A. Parsons*³⁵ kutatásainak eredményét. Huszonhét évi fáradhatatlan és leleményes munka, melyet ő és hét asszisztense végzett, csaknem teljesen meddő maradt. Az eredmények összefoglalásánál Parsonsnak kétségei támadtak Moissan gyémántjaira vonatkozólag; megállapította, hogy csak azoknál a kísérleteknél volt valami pozitív eredmény, melyeknél vas szerepelt oldószer gyanánt. (Ez az eredmény azonban minden esetben csak annyi volt, hogy a kristályos maradék 5—20 %-a elégett oxigénben.) Célzást tett arra, hogy ez a rész valószínűleg egy ismeretlen gázból vált le.

Moissan nyomásteóriáját is megcáfolta.

*Foix*³⁶ 1100°-on gyémántot szénoxiddal öblített. A lerakódó szén azonban korom. *Eppler*³⁷ Moissan kutatásait bírálta elméleti alapon.

²⁷ Chem. Zbl. 1912, II. 12.

²⁸ Zschr. Kristallographie. 43. 617.

²⁹ Zschr. f. Elchem. 17. 971.

³⁰ Ann. d. Physik. 30, 369.

³¹ Atti Reali acad. 5. 6. u. II. Roma.

³² Proc. chem. Soc. 24, 131.

³³ Oesterr. Zeitschrift f. Berg. u. Hüttenwesen. 58. 521.

³⁴ Zschr. anorg. u. allg. Chem. 99, 73.

³⁵ Phil. Trans. of the Roy. Soc. of London, 220. Bakerian lecture, 1918. „Experiments on the Artificial Production of Diamond.“

³⁶ Bull. Soc. chim. 33, 678.

³⁷ Jahrb. f. Mineralogie. 1919. 25.

*Plotnikow*³⁸ Doelter meggondolása alapján az olivines olvadékokat tartotta legalkalmasabbaknak a gyémánt kikristályosítására. *Danville*³⁹ szabadalmat is szerzett a gyémántnak retorta szénből való előállítására. *G. Tamman*⁴⁰ CCl_4 , CBR_4 , CJ_4 gőzöket hevített higanygőzökkel, s vizsgálta a leváló szenet, amely fajsúlymérések alapján grafitnak bizonyult. *Baur*, *Sichling* és *Schenker*²² a gyémánt és grafit egyensúlyára vonatkozó elméleti megfontolásokat közöltek. Olivines olvadékkal végzett kísérleteik negatív eredménnyel záródtak le.

*Krauss*⁴¹ történelmi és elméleti áttekintést ad az addig megjelent kísérleti eredményekről. Ő a természetes gyémántok keletkezésénél a legnagyobb szerepet az időnek tulajdonítja. *F. Fischer*⁴² a szénfajták elektromos vezetőképessége és a gyémánt keletkezési feltételei között próbált összefüggést találni. *Boismann*⁴³ CaC_2 olvadékot elektrolizálva a gyémánt tulajdonságait mutató kristályokat kapott. *E. Belani*⁴⁴ hegyoldalba ásott s erősen lefojtott nyílásban robbantással kísérte meg a gyémánt természetes keletkezési feltételeit utánozni. Másik módszere szerint nehéz szénhidrogéneket hevített kétféle katalizátort tartalmazó bombában. *Willard Hershey*⁴⁵ amerikai kísérletezőnek, Moissan módszerét követve, állítólag 2 mm nagyságú gyémántok előállítására sikerült. A kristályok indentifikálása azonban hiányzik. *Nagasako*⁴⁶ a gyémánt átalakulási hőjére vonatkozó érdekes adatokat közölt.

Minde kísérletek és a felállított elméletek az mutatják, hogy a gyémánt keletkezési körülményeit még ma is homály fedi. A legtöbb kísérletező pozitív eredményről számol ugyan be, de a mikroszkópos méretű mesterséges gyémántok pontos azonosítása majdnem mindenütt hiányzik. Ahol tárgyilagos vizsgálatokat végeztek, ott mindjobban előtérbe nyomult a gyanu, hogy ezek a kis kristályok csak széntartalmú, esetleg karbidjellegű szilánkok, melyeknek fizikai tulajdonságai hasonlóak a gyémántéhoz.

Az elméleti megfontolások főleg azt vitatják, hogy minő hőfok és nyomás szükséges ahhoz, hogy a kristályrácsba tömörülő szénatomok egyszer a grafitnak, máskor a gyémántnak megfelelően rendeződjenek el a térben.

Rooseboom,⁴⁷ *A. Koenig*,⁴⁸ *Staedel*,⁴⁹ *Vogel* és *Tamman*⁵⁰ a nyomás és hőfok befolyását számították az egyensúlyi állapotra vonatkozóan. Míg a grafit és gyémánt specifikus térfogata, mint egyik kiindulási pont, jól ismert volt, addig a kétféle módosulat égéshőjének különbségét csak hozzávetőleg ismerték. Pedig ez fontos adat,

³⁸ Prometheus, 30. 361.

³⁹ Danville: Chem. Zbl. 1922. IV. 28.

⁴⁰ Z. f. anorg. Chemie, 1921. 145.

⁴¹ Brennstoff Chemie, 1924. 113.

⁴² Brennstoff Chemie, 1921. II. 708.

⁴³ Chem. Zbl. 1922. II. 560. F. P. 531. 091.

⁴⁴ Montan Rundschau 1927. 19. 103.

⁴⁵ Trans. Kansas Acad. sci. 1929. 32. 52.

⁴⁶ Bull. chem. Soc. Japan. 1928.

⁴⁷ Heterogene Gleichgewichte, I. 179. Braunschweig.

⁴⁸ Zschr. Elchem. 1906. 441.

⁴⁹ Apotheker Zeitung 1908. 23. 854.

⁵⁰ Zschr. phys. Chem. 1909. 69. 598.

aként nyilvánul, hogy egy minimum után ($C_{gy} = C_g$) ismét növekszik az átalakulási hő értéke. (Q görbe vonalkázott része.) Ennek a feltevésnek jogosultsága kitűnik, ha az affinitási értékek sorozatát is megszerkesztjük (Gyémánt \rightarrow grafit).

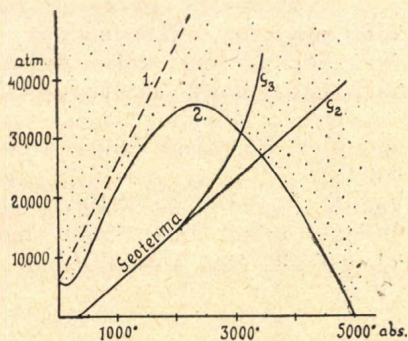
$$\frac{dA}{dT} = \frac{A-Q}{T} \quad \dots \quad 3.$$

Az abszolút nulla ponton¹ $Q = A$. Abban az esetben, ha a Q görbe Baur szerint folytatódik,² akkor az affinitási értékek sorozata a 3. képlet szerint az A görbe 2—3 szakaszán helyezkedik el. Az affinitási görbére szükségünk a tulajdonképeni probléma megvilágításánál van. Ez a nyomás befolyása a gyémánt és grafit egyensúlyára. Hogy megközelítő képet kapjunk, feltételezzük, hogy mindkét fázis összenyomhatatlan és azt, hogy a kompressziós hő zérus. Ez esetben a grafitnak gyémántrácsba tömörülő szénatomjai P. nyomás alatt kell, hogy álljanak. A szükséges nyomás kiadódik

$$A + PV = 0 \quad \dots \quad 4.$$

egyenletből, vagyis a reakciós murka (A, affinitás), és azon munka, melyet P. külső nyomás végez, midőn egy grammolekula 2·25 fajsúlyú szenet (grafitot) 3·5 fajsúlyú szénné (gyémánttá) alakít,³ egyensúly esetén egyenlő nagyságú, de ellentett előjelű. Az egyensúlyi nyomás (P.) változását a T hőmérséklettel a 3. ábra tünteti fel.

Az 1. görbe a kísérleti alapokon nyugvó A. értékekből készült, 1000 C° felett egyenesvonallú extrapolálással. Látható, hogy olyan hatalmas nyomások felé emelkedik, hol még a geotermák (2. egyenes, 3. lord Kelvin-féle) sem érnek a nyomába. Ez azt jelenti, hogy földünkön egyáltalában nem képződhetett gyémánt, legfeljebb rendkívüli gáznyomás alatt álló olvadékból. Itt mutatkozik az A. görbe 2—3. részének, mely főleg elméleti megfontolásokon alapul, a létjogosultsága. Ezen affinitási értékekhez tartozó egyensúlyi nyomásgörbe ugyanis a 2. számú lenne (3. ábra); a görbén kívüli (pontozott) terület ábrázolná a gyémánt állandó keletkezésének birodalmát. Látjuk, hogy ide a geotermák is eljutnak 3000 C° abs. és kb. 30.000 atm. nyomásnál. (Ez körülbelül 100 kilométeres mélységnek felel meg.) Bármelyik fajta nyomásgörbét fogadjuk is el valószínűnek, az kétségtelen, hogy a Moissan-féle kísérleteknél uralkodó hőfokon (2—3000° abs.) 30.000 atm. nyomáson alul nem keletkezhetik stabi-



3. ábra.

¹ Nernst, Pollitzer. Samml. chem. u. chem. techn. Vorträge 17. 137.

² Meredekségét $C_{gy} - C_g = 1.5$ cal/fok. (1500 C° felett, közepes érték) egyenlet szabná meg.

³ A moláris kontrakció (V.) a grafit gyémánttá alakulásánál 1.92 cm^3 . Compt. Rend. 146, 49.

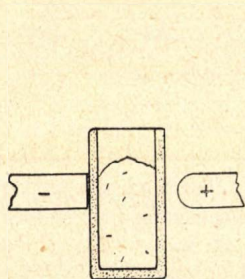
lisan gyémánt. A kísérletek valóban azt bizonyítják, hogy a szénnel telített vasolvadékból kiváló szén grafit; és a mesterséges gyémánt-készítést megoldottnak vélő kutatók is legfeljebb ezredszázaléknyi mennyiségben találhatnak u. n. gyémántot a grafitpikkelyek között. A vasolvadéokban uralkodó nyomás teóriája, melyről Moissan beszélt, az újabb kutatások folyamán szintén elvesztette a létjogosultságát. *Honda* és *Endo*¹ megállapították, hogy az öntöttvas lehűléskor nem tágul ki, hanem összehúzódik, s így a külső szilárd kéreg által bezárt belső folyós masszában nyomás helyett inkább üregek képződnek, melyek a csökkenő nyomás alatt felszabaduló gázokkal telnek meg.

A Műegyetem elektrokémiai intézetében *Szarvasy* professzor ur vezetése alatt hosszabb idő óta folyik kutató munka a szén kristálystruktúrájára vonatkozóan.

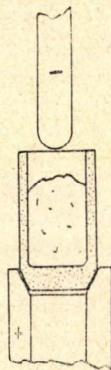
A vizsgálatok folyamán szükségesnek mutatkozott a gyémánt-grafit egyensúlyi kísérletekből a Moissan módszerével végzetteket megismételni. Nekem jutott a feladat, hogy az elektromos hevítéssel és thermitreakcióval készült, szénnel telített vasreguluszok oldási maradékát megvizsgáljam. E vizsgálatokat szervesen egészítik ki a természetes gyémántnak stabilitására vonatkozó kísérletek tiszta vasolvadéokban.

Elektromos hevítéssel készült olvadékok.

E kísérletek egyik csoportjánál szigorúan ragaszkodtam a Moissan által megadott eljárásmódhoz. A kemence tiszta műszkőből készült, $30 \times 25 \times 25$ cm. külső mérettel. A tégelytér hengeres alakú, kis térfogatú, hogy az ív, melyet grafitozott szénelektrodok között létesítünk, lehetőleg összes energiáját a tégely fűtésére fordítsa. Ez egyes kísérleteknél lapos grafitcsésze volt, mely szénelapra helyezve, közvetlenül az ív alatt állt a kemencében. Az V—IX. számú kísérleteknél szögletes, hasábalakú tégelyt használtam, még pedig, hogy a hevítés minél intenzívebb legyen, az egyik tégelyfal a negatív elektróddal laza kontaktusban volt, a másik oldalon pedig a pozitív elektród. 300 ampères ívet adott. (4. ábra.)



4. ábra.



5. ábra.

A hevítés intenzitásának fokozására még egy tégelyfajtát használtam, ezt azonban már egy tágasabb, magnezit bélésű kemencében kellett elhelyezni. Egyik pólus a felül kúpos csiszolattal ellátott tégelytartó széncső volt. Ebbe a csiszolatba helyezkedett el, aránylag lazán, a hengeres grafitcsésze. Az ívet a tégely és egy, a negatív pólussal kapcsolt mozgatható grafit elektród között létesítjük. (5. ábra.)

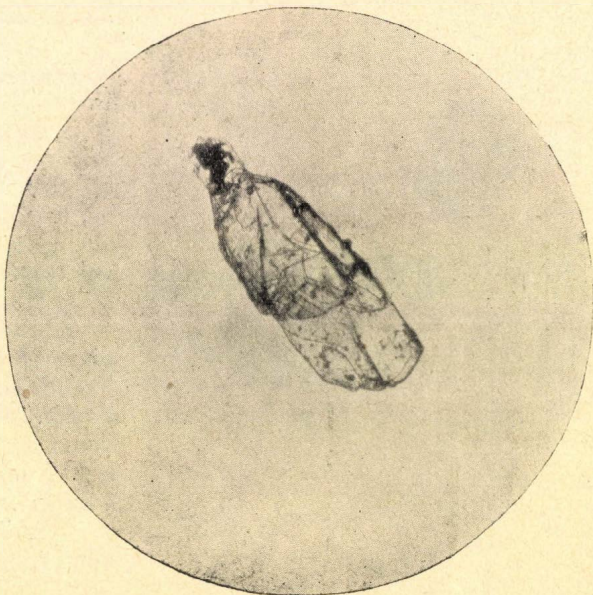
¹ Z. f. anorg. Chemie. 1926. 154. 238.

Az áramot 35 lóerős motordinamó szolgáltatta. 3—400 amperes íveket alkalmazva, a feszültség 45—55 V. között volt. A 4. és 5. ábrán vázolt fűtési módoknál az átmeneti ellenállás miatt 65—70 V. feszültséget is mutatott a voltmérő. A hevítés idejének megszabása aránylag kényes feladat. Mivel a fotometrálas a fejlődő gőzök miatt lehetetlen, leginkább a Moissan adataihoz ragaszkodtam. (Pl. 350 A., 50 V. 5—6 percig, ha a kemence járása már nyugodt.) Ahol csak lehetett, hosszabb ideig volt a tégely fűtve, bár ennek határt szab az anyag párolgása. A XX. számú ezüstolvadék készítésénél például 35 g ezüst elpárolgott (forrpont 1950 C°). Ezek a nehézségek fokozottan mutatkoztak az 5-ik ábrán jelzett elrendezésnél.

Az olvadék hirtelen lehűtése a tégely víz alá merítésével, vagy ólomba öntéssel történt. Az utóbbi lehűtési módot a thermites olvadékoknál is többször alkalmaztam, ezért röviden megemlítem az eljárás néhány jellemző adatát. Az ólomtömb 25 kiló súlyú, 21 cm. magas henger volt, tetején 6 cm. széles és 6 cm mély, tégelyszerű bemélyedéssel a beömlő olvadék befogadására. Az ólomtömb egészen a pereméig vízben állt. A hőátadás rendkívül gyors, a vasregulust minden esetben ki kellett vésni a körülötte megolvadt lágy ólomból. A megszilárdult olvadékok feldolgozását külön ismertetem.

V. kísérlet. Mészkemence, 4-ik ábrán jelzett fűtési mód, 380 A, 50 V. feszültség mellett, hevítés 5 percig. Az olvadék nyersanyaga 65 g ferrum lim. alc., 20 g grafitpor. A lehűtés vízbemerítéssel történt. A tömör regulusz súlya 52 g volt. Feldolgozás után kristályos maradék nincsen.

VI. kísérlet. Tégely, kemence, fűtési mód ugyanolyan, mint az V. kísérletnél. A nyersanyag 180 g svéd vas, 15 g grafitpor. Hevítés 380 A., 50 V-al 6 percig. A fehéren izzó tégelybe vízbemerítés előtt, Moissan előírása szerint 5 g piritport szórtam. A tégelyt szét kell fűrészelni, hogy a 147 g súlyú regulust megkapjuk. A feldolgozás két részletben történt annak megállapítására, hogy a kristályos maradék inkább a külső, vagy a belső részben található-e. A külső (128 g) részben a savban oldhatatlan (főleg grafitból álló) maradék 2,1%. Feldolgozás után egy kristályka marad. Bromoformban lesülyedt,



6. ábra.

methylenjodidban nem. Gyengén anizotrop, egy átlátszatlan zárványt tartalmaz. (6. ábra.)

(Hasonló a Moissan által leírt „pontosított gyémánt,-hoz.) Legnagyobb mérete 0.6 mm. Fénytörése 1.6 — 1.7, tehát jóval a gyémánté alatt marad. A középső részben az oldhatatlan grafitrész egy csomóban van jelen. Súlyban 3 %. A grafit elroncsolása és fluorhidrogénes elfüstölés után pár rendkívül kicsiny kristályka marad vissza (századmilliméter nagyságrendű), melyek methylenjodidban nem süllyednek le.

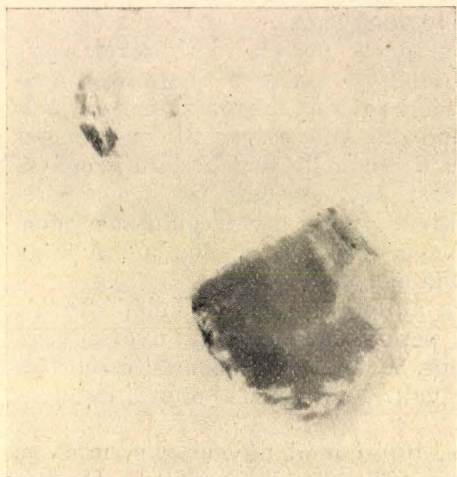
VIII. kísérlet. Magnezit kemence, grafit tégely, A nyersanyag

400 g tiszta vaspor, 40 g korommal keverve. A tömött regulusz 316 g súlyú; a külső rész (263 g) feldolgozása után rendkívül kicsiny, századmilliméternél kisebb kristálykákból álló, gyengén anizotrop viselkedésű kristályos por marad vissza. A középső rész oldhatatlan maradékot nem tartalmaz.

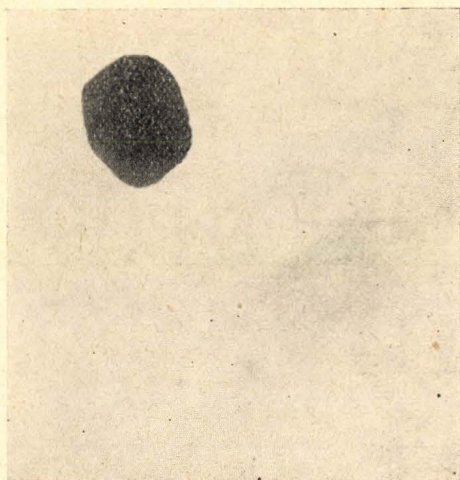
XI. kísérlet. A tégelyt az 5-ik ábrán jelzett elektród elrendezéssel fűtöttem. Nyersanyag 143 g vaspor, 10 g korom. A hevítés 340 A. és 60 V-al 8 percig tart. Lehűtés ólomba öntéssel történt. Oldás egy részletben. Maradék néhány hasonló, de jóval kisebb kristályka, mint a 6. ábrán látható.

XII. kísérlet. A kísérleti körülmények azonosak a XI.-el. Használt nyersanyag 60 g vaspor, 12 g korom és S. A. Parsons¹ ajánlata szerint 3 g Cr_2O_3 . Hevítés 320 A., 65 V-al 6 percig. A lehűtés a tégely tartalmának víz alá rétegezett higanyba öntésével történt. A reguluszok súlya 28 g. Feldolgozás egy részletben. A maradék egy kb. 1 mm-es, rózsaszínes kristály, mely methylenjodidnál nagyobb fajsúlyú, keménysége az amethyszté alatt van. Izotrop. A 7. és 8. ábrán egy 2 mm-es, természetes gyémántkristállyal van együtt.

A 7. ábrán, reflektált fényben rögzítettem a kristályok kör-



7. ábra.



8. ábra.

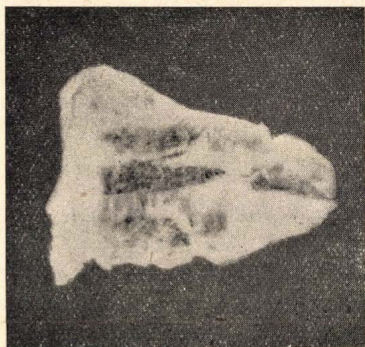
¹ Phil. Trans. of. the. Roy. Soc., London, 220.

vonalaít, majd Röntgen-sugárnyalábot bocsátva át rajtuk, árnyékukat egy filmen fogtam fel. A röntgenárnyékokról azonos nagyítással, de áteső fénnel készült mikrofotografia látható a 8. ábrán, jól kivehető a nagy különbség a két kristály Röntgen sugár abszorpciójában.

XVIII. kísérlet. Eredeti Moissan-féle olvadék, 174 g cukorszénporral befedett svéd öntöttvas, grafittégelyben. Hevítés mészke-mencében az iv sugárzó melegével, 350 A., 45 V, 6 percig. A lehűtés a tégely vízbemerítésével történt.

A fejlődő vizgőz az olvadékot szappanoldathoz hasonlóan felhólyagozta. A kísérlet Moissan elmélete szerint nem sikerült, mert a hólyagos olvadéokban kihűléskor nem volt nyomás, és így nem várható kristályos maradék. Valóban, bromoformos szeparálás után a 80-szorosan nagyító mikroszkóp látómezeje üres marad.

XIX. kísérlet. Eredeti Moissan-féle olvadék. Nyersanyag 100 g svéd lágyvas, cukorszénporral fedve; kemence, tégely, lehűtés, mint az előző kísérletnél. A hevítés 380 A. és 45 V-al 6 percig tart. Az



9. ábra.



10. ábra.

olvadék 96 g súlyú, tömött reguluszt ad. Középső rész (22 g) feldolgozása után két jellemző alakú kristályka marad vissza. Alakjuk rendkívül hasonlít a Moissan rajzolta u. n. gyémántok alakjához. Mindkettő erős fénytörésű és izotrop. A kisebbik 0.07 mm, a nagyobbik 0.5 mm a legnagyobb méretében. Röntgenárnyéka mindkét kristálynak erős. A 9. ábrán a nagyobbik kristály mikrofotográfiája látható. A 10. ábrán ugyanazon kristály Röntgenárnyékáról készült mikrofotografia jól mutatja, hogy erősen abszorbeáló elemet tartalmazó anyagról van szó. Az erős nagyítás miatt a körvonalak kissé elmosódottak s a képen előtűnik a Röntgenfilm szemcsézettsége is.

XX. kísérlet. Kemence, tégely, mint az előző kísérletnél. Kiindulási anyag 160 g granulált ezüst, cukorszénporral fedve. A hevítés 5 percig tartott 350 A. és 50 V-al. A regulusz tömör, 125 g súlyú. A feldolgozás után visszamaradó, fekete, kemény szemcsékből álló maradék rendkívül ellentálló a füstölő salétromsav-káliumklorát

¹ Minden harmadik salétromsavas bepárlás után a kimosott és szárított kristályok forró kénsavba kerültek az esetleges grafit-sav elroncsolása végett.

eleggyel szemben.¹ Tizenkilencszeri ismételt digestió után is még 14–15 darab marad vissza. Nagyságuk 0.1–0.4 mm.

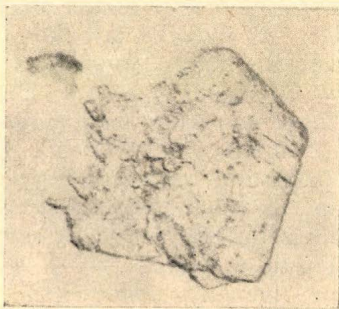
A maradék bromoformos szeparálása nehéz, mert a kristályoknak barlangos, méhsejtszerű szerkezetük van és nem mentesíthetők gáztól. Alakjuk és nagyságuk teljesen megegyezik a Moissantól leírt, ezüst olvadékból nyerhető, u. n. fekete gyémántok formájával és méreteivel. Részletes röntgenvizsgálatuk más közlemény keretébe tartozik.

Goldschmidt-féle thermit-reakcióval készült vasolvadékok.

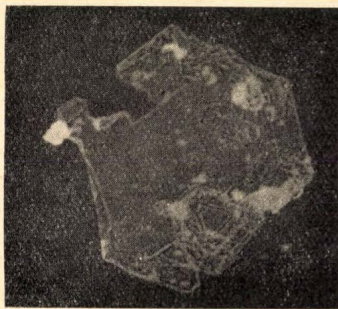
V. *Prandtl*¹ a thermit eljárást ajánlja, mint biztos és egyszerű módot a gyémánttartalmú vasolvadékok készítésére. A kísérletet pontosan leírja. Reakcióedény gyanánt vaspléhdoboz szolgál, melynek megtöltésénél egy gázlámpa-üveghengert helyezünk el függőlegesen a közepén. Az üveghenger belsejét 200 g Goldschmidt-féle thermit és 15 g száraz kokszpor elegyével töltjük meg. A lámpaüveg és a dobozfal közét száraz kalciumfluorid porral döngöljük be, melynek hőszigetelő szerepe van. Ezután az üveghengert óvatosan kihúzzuk, a dobozt vaskarikára állítjuk, s gondoskodunk a fenéklemez kioldása után kicsurgó, fehéren izzó olvadék hirtelen lehűtéséről. Prandtl a szénnel telített kiömlő tömeget vízzétegen keresztül higanyba csurgatja. Amennyiben e hűtési módtól eltértem, azt az egyes kísérletek ismertetésénél külön felemlítem. A thermit gyújtására legalkalmasabbnak egy árammal izzított vasdrót bizonyult.

I. kísérlet. Négy thermit olvadék összegyűjtött anyaga került feldolgozásra. Az aránylag sok alumíniumoxid kristály miatt másfél óras káliumbiszulfátos feltárásra van szükség, hogy a maradékot mikroszkóp alatt megvizsgálhassuk. Minden kristály erősebb Röntgenárnyékot vet, mint a természetes gyémánt.

II. kísérlet. Az előbbi összeállítást használtam azzal a különbséggel, hogy a thermit-oszlop aljára kb. 0.5 g amorfszilíciumport szórtam. A fémrögök vízen keresztül homokra hullottak. Feldolgozás után aránylag sok, erősen korrodált, víztiszta, hatszöges lemezke marad vissza, mely mind a szilíciumkarbid tulajdonságait mutatja. Egyiknek 80-szoros nagyítással készült mikrofotografiáját a 11. ábra



11. ábra.



12. ábra.

¹ Berichte 46, 216.

tünteti fel. (Reflektált fényben.) Hasonló nagyítással készült egy másik kristályról a 12. ábrán látható mikrofotografia (áteső fényben.)

III. kísérlet. A lehűtés ólomtömbben történt. Három Prandtl-féle olvadék került feldolgozásra, az első 27, a második 52, a harmadik 37 g tömör reguluszt szolgáltatott. A methylenjodidos szeparálás után maradt egy sárgás, erős fénytörésű kristályka. Legnagyobb méretében 0,5 mm. Izotrop, alakja nagyon hasonlít a 14. ábrán látható kristályhoz. Előállítás után a 22-ik napon három kisebb darabra pattan szét. A három darab közül sikerült az egyiket Röntgen sugárral átvilágítani. A kis szilánk erős árnyékot vet.

IV. kísérlet. Itt kétszeres thermit és kokszaadagot használtam. A lehűtés ólomtömbben történt; a regulusz 62 g. A feldolgozás utáni kristálymaradék hasonló a II. kísérlet kristályaihoz.

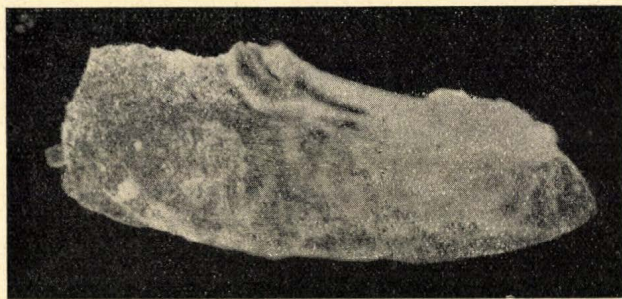
X. kísérlet. A IV. kísérlet megismétlése. Regulusz 66 g tömör, lencsealakú. Külső részének (57 g) oldása utáni maradékában három kristályka található. Izotropok, fajsúlyuk 3,3-nél nagyobb. A legnagyobbik példányról készült mikrofotografia (80-szoros nagyítás) a 13-ik ábrán látható.

Debye-Scherer Röntgenfelvételinek ismertetése más közlemény kereiteiben fog megtörténni.

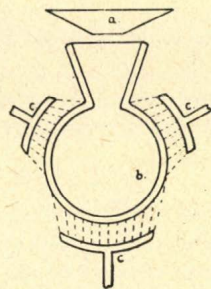
XIII. kísérlet. Szintén kétszeres thermit adaggal készült; az olvadékot azonban most lassan hűtöttem le. A kicsurgó massa grafittegelybe folyik, mely köröskörül infuzória földdel van szigetelve; a reakció után a tégelyt chamotte törmelékekkel és aszbeszttal jól lefedve hagytam kihűlni. A salaktól kalapáccsal elválasztható regulusz 81,5 g súlyú, nincs beleragadva a tégelybe. Feldolgozása két részletben történt. A külső rész (49 g) nagytömegű kristályos maradékot ad, mely főleg alumíniumoxidból áll és káliumbiszulfáttal is nehezen tártatható fel. A belső rész egy nagyobb, sárgás árnyalatú, izotrop, 3,3-nél nagyobb fajsúlyú kristályt tartalmaz (14. ábra, 80-szoros nagyítás); mely azonban a Röntgenvizsgálat szerint nem gyémánt.



13. ábra.



14. ábra.



15. ábra.

XVI. kísérlet. A kísérleti körülmények azonosak, csak a hűtési mód más. Mivel a vízbehulló izzó fémolvadékok a felületükön keletkező és aránylag jól szigetelő burkoló gőzköpeny miatt nem hűlnek elég gyorsan, erélyesebb hűtéshez folyamodtam. A 15. ábra az elrendezés vázlatos rajza.

Egy aszbeszt-tölcsér (a) a thermitdoboz alatt elhelyezve, ez alatt egy elektrolitikusan készült, belül jól kiszáritott rézlombik (b), melyre minden oldalról erős vízsugár irányul és így állandóan megújuló vízburok fogja körül a lombikot. A lombik súlya 68 g. A regulusz 50 g, a lombik falától annak szétfűrészelése után könnyen elválík; színe sötétebb mint a többi kísérleteknél kapott olvadékoké. Külső rész (46 g) és belső rész külön került feldolgozásra. A maradék porszerű, a középső részben egy kb. 0·8 mm-es, hólabdához hasonló tömbbé állt össze. Az egyes részecskék nagyságrendje századmilliméter alatt van.

XVII. kísérlet. Berendezés mint előbb; a hűtés azonban pere-méig vízben álló vasblokkban történt. A 10 kg-os vaskocka tetején 3 cm mély és 3 cm széles nyílásba ömlött az olvadék. A regulusz itt is könnyen kiesett a vasblokkból; súlya 29 g volt. A külső rész (25 g) oldása utáni maradék olyan nagytömegű, hogy lehetővé tette egy mennyiségi elemzés elvégzését. 0·0349 g-ból történt meghatározás szerint az anyag tartalmaz: 50 % Al_2O_3 -t, 7·3 % SiC -t, 25·1 % Fe_2O_3 -t és nyomokban magnéziumot. Ha a maradékot szénnek vesszük, s hozzászámítjuk a szilíciumkarbid szénét is, akkor a kristályok széntartalma kb. 15—25 % lehet. (Lehetséges azonban, hogy a vas is — esetleg részben — szénhez kötötten van jelen.)

A vasolvadékok feldolgozása.

Az olvadékok feldolgozásánál főleg Moissan előírását követtem. Oldás tömény sósavban, míg az összes vasat el nem távolítottuk. Utána királyvizes, cc. kénsavas és fluorhidrogénés oldás. A maradékot ezután kénsavval forraljuk, közben kis részletekben kevés káliumnitrátot adagolunk. A leghosszadalmasabb a grafit elroncsolása. Füstölő salétromsavval kell többször bepárolni, időnként kevés szilárd káliumklorátot adva a forró oldathoz. A keletkező grafitsav mosással csak részben távolítható el. Minden harmadik, negyedik füstölő salétromsavas bepárolás után tömény kénsavval való hevítésre van szükség. A maradékot fluorhidrogénnel, majd kénsav-salétromsav elegyével kétszer bepárologtatjuk. Amennyiben a maradék még mindig tekintélyes, úgy káliumbiszulfátos feltárást alkalmazunk, melynek folyamán 1—1½ órát kell gyenge vörös izzáson tartani az olvadékot, hogy a rendkívül ellenálló mesterséges korund szemecskék feltárodjanak.

Nincs kizárva, hogy e rendkívül erélyes módszerrel az esetleg jelenlévő gyémántkristályok is alaposan korrodálódnak, ezért ellenőrző kísérleteket végeztem. Természetes gyémántport királyvízzel, fluorhidrogénnel, majd tömény kénsavval tisztítottam. A selyemszítán áteső, legfeljebb 0·1 mm-es kristálykákat másfélórás káliumbiszulfátos feltárásnak vettem alá. A lemért 0·252 g gyémánt súlycsökkenése

a biszulfátos feltárás után 0.0072 g volt, ami több, mint 28 %-nak felel meg. Látható, hogy az eljárás kényes és bizonytalan; sok mesterséges korund mellett levő (esetleg kevés) gyémántpor elkülönítésénél nem megbízható. Másrészt a jelenlévő szilíciumkarbid okoz nehézségeket. A káliumbiszulfátos feltárás ezt is megtámadja, de mivel a szilíciumkarbid aránylag nagy kristályokban lép fel, ezért ennek erősen korrodált és megvékonyodott lapocskái fellelhetők még a biszulfátos feltárás után is. A szilíciumkarbid megbontására *R. Vetter*¹ olvasztott, vízmentes nátriumtioszulfátot ajánl, mint olyan feltárási módot, mely a gyémántot nem támadja meg. A tioszulfát erős bomlása s a kiváló kén égése miatt azonban ez a módszer nemcsak nehézkesnek, hanem bizonytalanannak is mutatkozott. Moissan a folyadék cserélésénél s a szilárd maradék mosásánál a dekantálást alkalmazta, megemlítve azonban, hogy ez bizonyos fokú pazarlást jelent a kristályos maradékra vonatkozólag. A rendkívül könnyű kristálykák ugyanis könnyen kisodródhatnak, különösen, ha gázokat adszorbeált grafitpikkelyekhez tapadnak. Ezt a bizonytalanságot véltem kiküszöbölni avval, hogy a dekantálását, mosást, mindig szűrőpapíron keressztül végeztem. A szűrőpapírt kimosás után a feldolgozandó maradékhoz téve, tömény kénsav és salétromsav elegyével elégytettem.

A következő nehéz probléma az u. n. fajsúly szerinti elkülönítés. Erre a célra Moissan bromoformot (fs. 2.9), majd metylénjodidot (fs. 3.3) használt. A vizsgálatra vonatkozóan csak azt említi meg, hogy a vizsgálandó kristályoknak nem szabad teljesen szárazaknak lenniök, mert különben könnyen lebegnek a felszinen. Ennek meggátlására kevés abszolút alkohollal nedvesítette őket. A fajsúly szerinti szétválasztásnál a kísérletek folyamán mindinkább kitűnt, hogy a 0.01 mm-es, vagy ennél kisebb kristálykák esetében ez a módszer még teljesen ép, tömör példányoknál sem megbízható. Mint-hogy pedig, a kristályok csaknem kivétel nélkül korrodált felületűek, üregesek, vagy kisebb egyedekből összenőtt példányok, ez a módszer jóformán használhatatlan. A felületre tapadt gázokat a folyadék feletti térben alkalmazott légritkítással sem sikerült teljesen eltávolítani. Előfordult például egy kis, szilíciumkarbid habitusú kristály-nál (fs. 3.2), hogy bromoformban sem merült az edény fenekére. Épen ezért nemcsak azokat a kristályokat vizsgáltam meg, melyek metylénjodidban alámerültek (erre is volt több példa), hanem az ennél könnyebbnek mutatózkodó példányokat is. A kristályos maradék további vizsgálatához szükség lett volna egy módszerre, mely biztosan jelzi a gyémánt jelenlétét. Egyik eljárás lett volna a rövidhullám-hosszúságú fénnel történő besugárzás, melynek hatására a gyémánt lumineszkál.² *Michel*³ szerint azonban vannak természetes gyémántok, melyek egyáltalában nem lumineszkálnak, s így lehetséges, hogy a mesterségesek is így viselkednek. Megbízhatónak mutatkozott azonban a röntgenátvilágítás. A gyémánt, mint ismeretes, röntgensugarakkal szemben rendkívüli átbocsátó képességgel bír.⁴ A szénél

¹ R. Vetter: Beiträge z. an. Eigenschaften d. Kohlenstoffmodifik.

² Dankwort: Lumineszenz Analyse.

³ H. Michel: Die künstliche Edelsteine.

⁴ Doelter: Mineralchemie.

magasabb rendszámú elemet (Al, Si, Fe) tartalmazó kristályok viszont — abszorpciójuk miatt — erős árnyékot vetnek, ha röntgensugárnyaláb esik rájuk. A kísérlet kivitelénél elsősorban szükséges a kris-

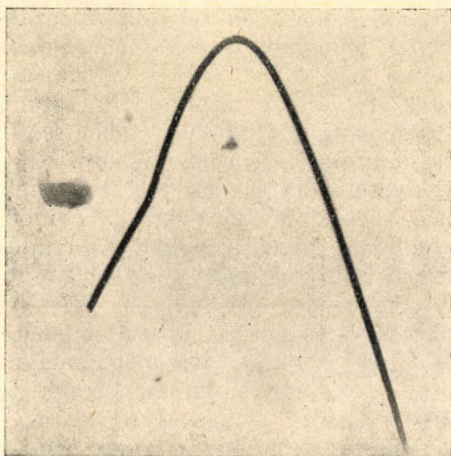
tályok lerögzítése, hogy az átvilágítás után biztosan megtalálhatók legyenek.

Többfajta anyaggal próbálkoztam, de legalkalmasabb módnak bizonyult, ha a kristálymaradékot tiszta, acetonnal felágyított celluloid lemezkére poroztam. Ügyelni kellett arra, hogy a kristályok ne fedjék egymást, és különböző nagyítás alkalmazásakor a mikroszkóp látóterében maradjanak. Ha több, hasonló alakú kristály van jelen, ajánlatos egy vékony wolframdrót darabkát ragasztani a preparátumba, biztos tájékozódás végett. Az egyes kristályok helye így könnyen kimérhető. A preparátumról először mikrofotografiát készítettünk, majd röntgenfilmet téve alá, röntgensugárral átvilágítjuk. (30 cm távolságra a rézantikathódtól, 30 KV, 7 MA mellett az expozíciós idő 10 mp.) A röntgenfotografiát mikroszkóp alá téve, ugyanakkora nagyítással, mint az eredeti preparátumot, lefényképezzük. A 16. és 17. ábrán egy 22-szeres nagyítású próbafelvétel látható. A kis wolframdrót hurkon belül három nagyobb természetes gyémántkristály van, kívül balra egy karborundum szilánk.

A mikrofotografián jól látható, hogy a gyémánt nem vet árnyékot, éppúgy mint a 8. ábrán ahol a jobb alsó sarokban egy több mint másfél milliméternél



16. ábra.



17. ábra.

vastagabb természetes gyémántkristály röntgenfotográfiáját látjuk. A kristály itt semmi tisztításnak sem volt alávetve; az expozíciós idő 15 mp volt. Az árnyék még így is nagyon gyenge.

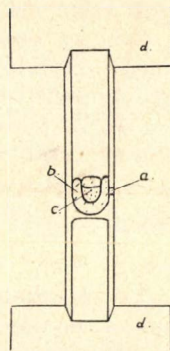
Természetes gyémánt stabilitása tiszta öntöttvas olvadékban.

E kísérletek célja azon temperaturának megállapítása volt, melynél a teljesen tiszta öntöttvasba ágyazott gyémántpor már ész-

revehetően grafitosodni kezd. A vizsgálatokhoz használt természetes gyémántpor tisztítása és előkészítése ugyanúgy történt, mint ahogy azt a 118. oldalon ismertettem. A kísérletekhez ellenállásfűtésű, magas vákuumba záró páncéllal ellátott kemencét használtam, melyet a kísérletek előtt teljesen tiszta és száraz argonnal öblítettem. A hevítés alatt az argon nyomása 90—120 mm higanyoszlopnak megfelelő volt. A kísérletekhez szükséges tiszta öntöttvasat ugyanebben a kemencében állítottam elő elektrolitikus vas és hamumentes methánkorom 1600 C°-ig történő hevítésével.

Ezzel a berendezéssel sikerült elérni, hogy a gyémántpor minden katalitikus anyagtól és korrodáló gáztól megszabadítva, a kívánt temperaturán szénnel telített tiszta öntöttvassal érintkezett. A hőfok ellenőrzésére optikai pirometert használtam. A fűtő szénecső vázlatos keresztmetszetét a 18. ábra tünteti fel.

A cső 0.03 % hamutartalmú grafitozott szénpál-cából készült, alsó harmadában válaszfallal. A fotometráls az a) nyíláson át történt; a cca 1.5 mm-es lyukon a kapilláris erő miatt nem ömlött ki a vas, s így az izzó olvadék közvetlenül fotometrálnak volt. A felhevítés a kívánt temperaturáig lassan és egyenletesen (1 óra 20 perc alatt) történt. A hőfok elérésekor az áramot azonnal kikapcsoltam. A gyémántport a már ismertetett módon és sorrendben alkalmazott oldószerek segítségével izoláltam a vasolvadéktól. Mivel minden kísérlethez két grammos vasreguluszt használtam, azért az egyes reagensek behatási ideje percre egyező tartamu volt.



18. ábra.

Az első (vak) kísérlet folyamán a bemért, előzőleg tisztított gyémántpor mellől két grammos tiszta öntöttvasdarabkát oldottam fel. A kísérleti adatokat a táblázat tünteti fel.

Bemért gyémántpor	Hőfok	Visszamért gyémántpor	Súlycsökk.
0.0720	20°	0.0599	16 %
0.0592	1200°	0.0508	14 %
0.0607	1300°	0.0514	15 %
0.0597	1400°	0.0457	23 %
0.0625	1600°	0.0367	42 %

Látható, hogy 1400 C°-on a grafitosodást már pontosan kimutathatjuk. 1300 C°-on félórát melegített gyémántkristályok mikroszkóp alatt vizsgálva, szintén észrevehető, a szélekről kiinduló grafitosodást mutatnak. Nem kétséges, hogy katalizáló szennyezéseket vagy korrodáló oxidokat és gázokat tartalmazó olvadékban a gyémánt stabilitása még kisebb.

Összefoglalás.

Megállapítást nyert, hogy közömbös gáztérben, tiszta öntöttvas-olvadékban a gyémánt grafitosodása már 1400°C -on számottevő gyorsasággal folyik. Több vasolvadék vizsgálatából, melyek az elektromos ívfény és a thermit reakciók 2000°C feletti hőmérsékletén készültek, az eredmények a következőkben foglalhatók össze:

1. Ha tiszta anyagokból indulunk ki, úgy a Moissan-féle eljárással végzett szeparálás után kristályos maradék nincsen.

2. Kovasavval, alumíniumoxiddal, krómoxiddal, stb. szennyezett vasolvadékokból, valamint a thermites olvadékokból, melyek előállítási módjukból kifolyólag magas Al_2O_3 tartalmúak, a maradék csaknem minden esetben kristályos. Ha az olvadék $50\text{--}300\text{ g}$, úgy az egyes szemecskék $0.01\text{--}0.1\text{ mm}$ nagyságrendűek.

3. Az összes savaknak, valamint a káliumklorát + füstölő salétromsav oxidáló elegyének ellenálló maradék nem homogén, hanem legtöbb esetben inkább kristályos tömegnek minősíthető.

4. Ez okból kristályforma szerinti identifikálása nem lehetséges. Minden darab külön vizsgálatra szorul. Ahol lehetséges volt az alkotórészek analitikai kimutatása, ott mindig alumíniumoxidot, szenet, vasat, szilíciumot találtunk.

5. A kristályok kifejlődésére a lassú lehűtés jobb hatással van, mint a gyors. Utóbbi esetekben az oldás utáni maradék porszerű.

6. Minden kristály, illetve kristályos halmaz, melyet röntgenfénnyel átvilágítottam, erősebb röntgenárnyékot vetett, tehát erősebben abszorbeáló elemeket tartalmazott, mint a tiszta, kristályos szén.

A vizsgálatokból kitűnik, hogy ha esetleg kaphatók is vasolvadékokból úgynevezett mesterséges gyémántok, azok sohasem egyedül keletkeznek, s előállításuk feltételei nincsenek pontosan meghatározva. Feltéve, hogy a Moissan által végzett körülbelül 330 kísérlet egyrésze tényleg széndús, gyémánttulajdonságokkal bíró kristályos maradékot adott, úgy az csak szórványos jelenség lehetett, mert a maradék túlnyomórészt magas hamutartalmú, karbidjellegű kristályok alkotják.

Hálás köszönettel tartozom *dr. Szarvasy Imre* műegyetemi ny. r. tanár urnak, az intézet vezetőjének azért a fáradságotan érdeklődésért és szíves támogatásért, amellyel munkám elkészültét lehetővé tette.

Untersuchung Moissan'scher Eisenschmelzen.

Es wurden die Lösungsreste mehrerer, nach Moissan's Prinzip, über 2000°C bereiteten, mit Kohlenstoff gesättigten Eisenschmelzen auf künstliche Diamanten untersucht. Die Resultate, sind folgende:

Im Falle reiner Ausgangsmaterialien ist in dem Lösungsreste der Eisenschmelzen kein kristallinischer Rückstand zu finden. Mit Kieselsäure, Tonerde, Chromoxid verunreinigte Schmelzen, sowie die mit Thermit-Verfahren erhaltenen, welche wegen ihrer Herstellungsmethode tonerdehaltig sind, haben grösstenteils einen äusserst widerstandsfähigen kristallinen Rückstand. Bei $50\text{--}300\text{ g}$. wiegenden Schmelzen hat der Rückstand eine Grössenanordnung von $0.01\text{--}0.1\text{ mm}$, mit diamantähnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften. Durch genaue Analysen konnte die Anwesenheit von Tonerde, Kieselsäure, Eisen und Kohlenstoff bestätigt werden. Für die Kristallbildung ist die langsame Abkühlung vorteilhafter, als das Abschrecken. In letzten Falle ist der Rückstand feinpulverig.

Jeder Krystall. bezw. kristallinscher Lösungsrückstand, mit Röntgenstrahlen durchleuchtet zeigte einen stärkeren Röntgenschaten; enthielt also stärker absorbierende Elemente, als der reine Kohlenstoff. Schliesslich wurde festgestellt, dass der natürliche Diamant in reinen Gusseisenschmelzen schon bei 1400° C mit merklicher Geschwindigkeit in Grafitmodifikation übergeht.

E. Papp.

Merkuro-, illetőleg klorid- és bromid-ionok meghatározása a Fajans-féle titrálási módszer alapján.¹

Dr. Zombory László-tól.

— Dolgozat a Magyar Nemzeti Múzeum kémiai laboratóriumából. —

Érk. 1933. IX. 3.

Egy korábbi dolgozatomban² beszámoltam a merkuro-, klorid- és bromid-ionoknak két új indikátor, a bromkrezolbibor és a bromfenolkék segítségével végzett meghatározásáról.

Abban a vegyületcsoportban, amelyhez a fenti két indikátor tartozik, tovább kísérletezván, találtam három festéket, amelyek a fenti ionok térfogatos meghatározásánál mint indikátorok használhatók. Ezek: klorfenolvörös, bromkrezolzöld és bromthymolkék. Érdekes, hogy pontos eredményt csak a halogénekkal helyettesített festékeknél kaptam, amely tény összefüggésben lehet azzal, hogy a halogénezett festékek a merkuro-ionnal nehezen oldódó csapadékot adnak, amely körülmény a Fajans-féle meghatározások egyik előfeltétele.

Kísérleteimhez a következő oldatokat használtam:

a) 0.1 n. KBr és 0.1 n. KCl oldat, előállítva p. a. sóból; a töménységük súlyszerinti elemzéssel ellenőrizve;

b) körülbelül 0.1 n. $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ oldat; előállítva p. a. sóból. A töménységét a KBr oldattal *Burstein* szerint,³ alizarin-szulfosav-szódium jelenlétében állítottam be. A meghatározások eredménye középértékben:

10 cm³ 0.1 n. KBr oldat = 11.27 cm³ $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ oldat.

Az indikátorokból 20%-os alkohollal 0.1%-os oldatot készítettem és egy meghatározáshoz ebből az oldatból 5—10 cseppet használtam.

A titrálásokat a következő módon végeztem: bürettából titráló pohárba mértem a KBr, illetőleg KCl oldatot, hozzáadtam az indikátort és merkuronitrát oldattal folytonos rázogatás közben színváltozásig titráltam. Közvetlen az egyenértékpont előtt a Hg_2Br_2 , illetőleg a Hg_2Cl_2 csapadék nagy pelyhekben tömörül. A következő merkuronitrátcseppre beáll az éles színváltozás, amely klorfenolvörös és bromkrezolzöld festékek esetében *sárgából lila*, bromthymolkék esetében *sárgából szürkés-kék*.

A kapott eredményeim a következők:

a) *KBr oldatot* titrálva bromthymolkék használata esetében a színátmenet nem oly éles, mint a másik két indikátornál, de azért még a megengedett hibahatárokon belül használható. (I. Táblázat.)

¹ Részen előadva a Magyar Természettudományi Társulat kémiai szakosztályának 1929. december 17-én tartott ülésén.

² Z. f. anorg. und allg. Chemie **184** (1929) 237.

³ Ugyanott **168** (1928) 237.

I. Táblázat.

Lemért KBr oldat cm ³	Számított Hg ₂ (NO ₃) ₂ oldat	Talált cm ³
a) Indikátor: Br-krezolzöld.		
5·0	5·63	5·60
10·0	11·27	11·24
15·0	16·90	16·94
b) Indikátor: Cl-phenolvörös.		
5·0	5·63	5·65
10·0	10·27	10·30
15·0	16·90	16·95
c) Indikátor: Br-thymolkék.		
5·0	5·63	5·70
10·0	11·27	11·34
15·0	16·90	17·00

b) KCl oldat titrálásánál a színátmenet általában kevésbé éles, mint KBr oldatnál; a bromthymolkék indikátorul ezen meghatározásoknál nem használható. (II. Táblázat.)

II. Táblázat.

Lemért KCl oldat cm ³	Számított Hg ₂ (NO ₃) ₂ oldat	Talált cm ³
a) Indikátor: Br-krezolzöld.		
5·0	5·63	5·58
10·0	11·26	11·30
15·0	16·89	16·94
b) Indikátor: Cl-phenolvörös.		
5·0	5·63	5·67
10·0	11·26	11·30
15·0	16·89	16·85

Merkuro-ion meghatározásánál a vizsgálandó oldathoz feleslegben hozzáadott KBr vagy KCl oldat feleslegét merkuronitrát oldattal visszatitráltam.

Megpróbáltam Pollák Lili eredményei alapján¹ az oxalát-iont is térfogatosan meghatározni a bevezetett indikátorok segítségével, az eredmények azonban nem voltak kielégítőek.

Fenti adatokat összegezve: a bevezetett festékek a Fajans-illetőleg a Burstein-féle elvek alapján a merkuro-, illetőleg a bromid- és klorid ionok térfogatos meghatározásánál alkalmas indikátoroknak bizonyultak.² További kísérletek folyamatban vannak.

Über die Bestimmung der Merkuro-, bzw. Bromid- und Chloridionen.

Es wurde bestätigt, dass die Bestimmung von Merkuro-, bzw. Bromid- und Chloridionen unter Verwendung von Bromkresslgrün und Chlorphenolrot, also Indikatoren — auf Grund der theoretischen Überlegungen von Fajans bzw. Burstein — einwandfreie Werte liefert.

L. v. Zombory.

¹ Doktori értekezés. Szeged, 1931.

² A kísérletek egyrészét Dr. Pollák Lili kisasszony volt szíves elvégezni, akinek ezért ezúton is hálás köszönetemet fejezem ki.

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessek le a félv egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefeleenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszővegezés nélkül.**

Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen-nyelvű kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefeleenyomatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendők (Budapest, I. Szent Gellért tér 4.).

A Chémia-Ásványtani Szakosztály előadó üléseit (a nyári szünidő kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvastatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki a dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendszer tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rend-**

szerint félóránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék

ORGANIKUS CHEMIA

FELSŐBB TANULMÁNYOK

TÁMOGATÁSÁRA

ÍRTA

DR. ZECHMEISTER LÁSZLÓ

EGYETEMI TANÁR

I. kötet:

Alapismeretek. — Nyílt szénláncú vegyületek.

Terjedelme 254 oldal. Bolti ára 15 pengő.

II. kötet:

Gyűrűs és ismeretlen szerkezetű anyagok.

Terjedelme 324 oldal. Bolti ára 15 pengő.

Szakosztályunk tagjai és folyóiratunk olvasói bármelyik kötetet kedvezményes áron 12 P-ért, az egész munkát 30 P helyett 24 P-ért tetszőleges példányszámban portómentesen kapják, ha az összeget postautalványon beküldik az *Egyetemi Chemiai Intézet Pécs* (nem a szerző) címére.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS
TISZTELETI ELNÖK

ZEMPLÉN GÉZA
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV BUGARSZKY ISTVÁN KARLOVSZKY GEYZA
SZARVASY IMRE VARGA JÓZSEF SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1933. SZEPTEMBER—DECEMBER

XXXIX. ÉVFOLYAM. 9—12. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1933

TARTALOM.

Oldal

<i>Urmánczy Antal</i> : A chinhydron elektrod sóhibája és a hidrogénion aktivitási tényezője tömény sóoldatokban	124
— Über den Salzfehler der Chinhydron-Elektrode	137
<i>vitéz Cholnoky László</i> : Frakcionált adszorpció alkalmazása természetes szerves vegyületek elkülönítésénél	138
— Die Verwendung der fraktionierten Adsorption bei der Isolierung natürlicher organischer Verbindungen	144
<i>Szabó Zoltán</i> : Diffúziós potenciál és az ionok saját aktivitási koefficiense	145
— Über das Flüssigkeitspotenzial und der eigene Aktivitätskoeffizient der Ionen	153
<i>Weisz Rezső és Lányi Kálmán</i> : Phtalimido származékok előállítása	153
— Darstellung von Phtalimidoverbindungen	155
<i>Mauthner Nándor</i> : Az acylgyök áthelyeződése a polyoxyphenoloknál	156
— Über die Wanderung der Acylgruppe bei den Polyoxyphenolen	161
<i>Kiss Árpád</i> : Ionreakciók kémiai kinetikája V.	162
<i>Urmánczy Antal</i> : A hangyasav és az ecetsav disszociációs állandója tömény sóoldatokban	169
— Über die Dissoziationskonstante der Ameisensäure und Essigsäure in konzentrierten Neutralsalzlösungen	179
<i>Sümegei László</i> : Új eljárás vízben oldható egyszerű kénsavas sók szulfát-tartalmának meghatározására	180
— Eine neue Methode zur Bestimmung des Sulfatgehaltes wasserlöslicher, einfacher schwefelsaurer Salze	181
<i>Bicskei József és Bicskei Béla</i> : Egy új önműködő buretta	181
<i>Mauthner Nándor</i> : Az acetooxyhidrochinon szintézise	182
— Die Synthese des Acetooxyhydrochynons	184

A chinhydron elektród sóhibája és a hidrogénion aktivitási tényezője tömény sóoldatokban.¹

Urmánczy Antal-tól.

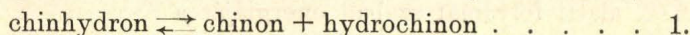
Érk. 1933. X. 27.

1. Bevezetés.

A chinhydron elektródnak a hidrogénion-koncentráció mérésére való alkalmazhatóságát több szerző vizsgálta s azt egyre elterjedtebben alkalmazzák úgy tudományos, mint ipari méréseknél.

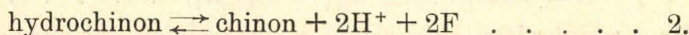
Mivel zsírsavtartalmú, nagyobb töménységű szabályos sók oldataiban végzendő későbbi vizsgálataink során a chinhydron elektród alkalmazására lesz szükség, Kiss Árpád professzor úr javaslatára előtanulmányként a chinhydron elektród sóhibáját s a hidrogénion aktivitási faktorát határoztam meg különböző töménységű szabályos sóoldatokban 25 C° hőmérsékleten. Ily adatok az eddigi irodalomban nem találhatók.

Kicsiny elektrolittartalmú oldatban chinhydron oldva, utóbbi a



egyenlet szerint komponenseire bomlik. Gyakorlatilag az egyensúly teljesen eltolódik a felső nyíl irányában, azaz a chinhydron nem telített oldatában egyenlő számú chinon és hydrochinon molekula mellett elhanyagolható mennyiségű disszociálatlan chinhydron van jelen.

A hydrochinonnak igen kis része a



egyenlet szerint chinonná alakul. Utóbbi folyamat egyensúlyi állandója:

$$K_1 = \frac{a_{\text{ch}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{hych}}} \dots\dots\dots 3.$$

hol a_{ch} , a_{H^+} , ill. a_{hych} a chinon, hidrogénion, ill. a hydrochinon aktivitását jelenti. Mivel a mondottak alapján a chinon és hydrochinon koncentrációja azonos, a 3. egyenlet így írható:

$$K_1 = a_{\text{H}^+}^2 \cdot \frac{f_{\text{ch}}}{f_{\text{hych}}} \dots\dots\dots 4.$$

¹ Készült a M. Kir. Ferenc József Tudományegyetem II. számú Vegytani Intézetében (Szeged). Igazgató: Dr. Kiss Árpád egyetemi nyilv. r. tanár. — Előadatott a M. Kir. Ferenc József Tudományegyetem Baráti Egyesülete Természettudományi Szakosztályának 1933. október 11-iki és november 22-iki ülésén.

oldatban levő chinon, ill. hydrochinon töménysége 0,005 mólnál nem kisebb. A 2. alatti egyensúly lúgos közegben erősen eltolódik a felső nyíl irányában, minek következtében a telítetlen chinhydron oldatban is különböző a chinon és a hydrochinon molekulaszáma, azaz a leve-zetett törvényszerűségek érvényessége ily oldatokra nem terjed ki. E körülmény határt szab a chinhydron elektród alkalmazhatóságának általában. Meggondolásaink érvényesek, míg $p_H < 8$.

Nagyobb elektrolittartalmú telítetlen chinhydron oldatoknál az elektród potenciál a 4. és 9. egyenletek alapján:

$$E = 0,02957 \cdot (\log a_{H^+}^2 \frac{f_{ch}}{f_{hych}} - \log K_1) \quad . \quad . \quad . \quad 11.$$

A jelenlevő elektrolit a chinon és a hydrochinon aktivitását különböző mértékben befolyásolja. Az elektród potenciálnak ennek következtében beálló változását a chinhydron elektród sóhibájának (E_s) nevezzük. A 10. és 11. egyenletek alapján

$$E_s = 0,02957 \cdot \log \frac{f_{ch}}{f_{hych}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 12.$$

A sóhiba meghatározása végett mértem azonos összetételű elektrolitoldatba merülő chinhydron- és 1 Atm. nyomású hidrogéngáz-térrel érintkező hidrogén (Pt) elektród potenciáljának különbségét. Legyen ez utóbbi E , akkor

$$E - 0,6990 = E_s \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 13.$$

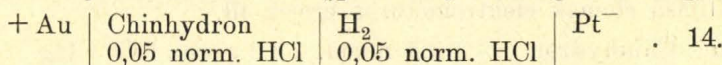
(A sóhiba kiküszöbölése a kísérleti körülmények megfelelő megválasztásával is lehetséges, ezt a célt szolgálja a telített chinhydron elektród. Azonban az ennek alkalmazásánál felmerülő kísérleti nehézségek, főleg a kísérlet kivitelének hosszadalmassága miatt, a telítetlen chinhydron elektród alkalmazása ily irányú méréseimnél célszerűbbnek látszik.)

2. Kísérleti berendezés és eljárásmod.

Valamennyi elektromótoros erő mérést $25 \pm 0,02$ C° hőmérsékleten végeztem. A kompenzációs berendezés ellenállása 22222,2 Ohm. A használt Siemens és Halske gyártmányú tükrös galvanométer érzékenysége $0,8 \cdot 10^{-9}$ Amp. Kísérleteimhez Weston-féle normál kadmium elemet készítettem, melyet a berlini Weston Electrical Co által forgalomba hozott ily elemmel összehasonlítva, azok elektromótoros erejét 0,1 mV-ig jól egyezőnek találtam. A Weston-elem elektromótoros erejét 1,0183 Volt-nak vettem.

Az oldatok készítéséhez használt desztillált vizet lúgos perman-gánatról desztillálva tisztítottam. Az így nyert víz fajlagos vezetőképessége 25 C° hőmérsékleten kisebb, mint $1,5 \cdot 10^{-6}$ rec. ohm.

A chinhydron (Merck-féle „pro analysi”) megbízhatóságáról az



összeállítású elem elektromótoros erejének mérésével győződtem meg, azt 25 C° hőmérsékleten az irodalmi értékkel egyezően 0,6990 Volt-nak találtam.

A chinhydron oldatba merülő indifferens elektród minden mérésnél egy kb. 3×30 mm-es aranyozott aranylemez volt. A mintegy 15 cm^3 térfogatú chinhydron elektród edénybe $10\text{--}12 \text{ cm}^3$ vizsgálandó oldatot és kb. 1 cg-nyi chinhydront téve, azt néhányszor megrázogattam, míg az oldat észlelhetően halványsárga színű lett az oldatba ment chinhydrontól. Azután a vizsgálandó oldattal leöblített aranyelektródot helyeztem az edénybe úgy, hogy az elektród fémje teljesen az oldat színe alá merült. A chinhydron elektród potenciálja az összeállításkor csaknem azonnal beáll. Az észleléseket a termosztátba helyezés utáni 10-ik percben kezdtem meg s a következő $25\text{--}30$ perc alatt $5\text{--}6$ ellenőrző leolvasást végeztem. Az eredményt helyesnek fogadtam el, ha ezen idő alatt $0,1 \text{ mV}$ -ot meghaladó változást nem észleltem.

A hidrogénelektród edény ugyancsak 15 cm^3 térfogatú. Ebbe $6\text{--}8 \text{ cm}^3$ vizsgálandó oldatot téve, mintegy 3×30 mm nagyságú platinázott platinalemez elektródot helyeztem bele jól záró gumidugó segítségével úgy, hogy az elektród fémje félig merült az oldatba. Az oldaton át mintegy 40 percen keresztül 1 Atm. nyomású hidrogéngázt áramoltattam, az elektród edény elé ugyanoly oldatot tartalmazó gázmosó palackot kapcsolva, hogy az átáramló gáz az oldat fölötti gáztérnek megfelelő vízgőz tenzióval bírjon. A hidrogéngázt elektrolyízissal állítottam elő¹ s az oxigén nyomoktól való mentesítés céljából hevített platina asbesten vezettem keresztül.

Az így előkészített hidrogénelektródot chinhidronelektróddal elemmé kapcsolva, a termosztátba helyezés után mintegy $10\text{--}25$ perccel az elem elektromótoros ereje további egyirányú változást nem mutat. A mérés eredményét helyesnek fogadtam el, ha a következő $20\text{--}25$ percen keresztül $0,1 \text{ mV}$ -ot meghaladó változást nem észleltem. A H_2 gáz nyomását a víz tenziójának figyelembevételével 760 Hg mm-re számítottam át.

Az alkalmazott vegyszerek „pro analysi” jelzésű Merek, ill. E. D. Haen gyártmányú készítmények voltak, melyek tisztaságát

+ Pt	H_2	H_2	Pt ⁻	
	0,05 norm. HCl	0,005 norm. HCl		. . 15.
	2,0 norm. neutr. só	2,045 norm. neutr. só		

összeállítású elem elektromótoros erejének mérésével is ellenőriztem. Ily elem elektromótoros ereje 25°C -on a szabályos só anyagi minőségétől függetlenül $59,2 \text{ mV}$, mely értéket az alkalmazott szabályos sóknál a kísérleti hibahatárokon belül visszakaptam.

A chinhydron elektród sóhibájának meghatározása végett

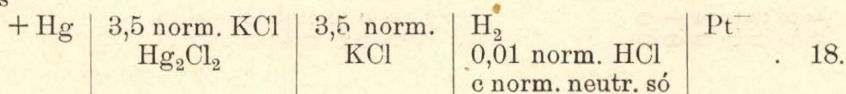
+ Au	Chinhydron	H_2	Pt ⁻	
	0,01 norm. HCl	0,01 norm. HCl		. . 16.
	c norm. neutr. só	c norm. neutr. só		

összeállítású elemek elektromótoros erejét, ill.

+ Au	Chinhydron	3,5 norm. KCl	Hg^-	
	0,01 norm. HCl	KCl	Hg_2Cl_2	. 17.
	c norm. neutr. só			

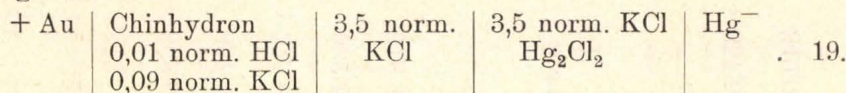
¹ M. Vézes und J. Labatut: Z. anorg. u. allgem. Chem. 32 (1902) 464.

és



összeállítású elemek elektromótoros erejének különbségét határoztam meg s a 13. egyenlet szerint számolva kaptam meg a sóhibát.

A 3,5 norm. kalomel elektród potenciáljának (E_o) meghatározása végett mértém a



összeállítású elem elektromótoros erejét (E). Ily oldatban a chinhydron elektród sőhibája $E_s = -0,0002$ Volt, a diffúziós potenciál *Henderson* szerint számítva: $E_d = +0,0011$ Volt. Mindkettőt figyelembe véve

[illegible]

Ha a kalomel elektródnak 1,0 norm. hidrogénion aktivitású chinhydron elektródra vonatkoztatott potenciálját $E_{o, ch}$ -val jelöljük, utóbbi a

$$-\log a_{H^+} = p_H = \frac{E_{o, ch} - E_{korr.}}{0.05915} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 21.$$

egyenlet alapján kiszámítható, ha p_H ismeretes.

KCl tartalmú HCl oldatokban 25 C° hőmérsékleten a hidrogénion aktivitását *N. Bjerrum* és *A. Unmack* mérte.¹ A hidrogénion aktivitása és az elektrolitnormalitás (c) közti összefüggést a

$$-\log f_H = 0,178 \cdot \sqrt[3]{c} - 0,154 \cdot c - 0,003 \quad . \quad . \quad . \quad 22.$$

interpolációs képlettel fejezik ki, mely érvényes, ha $0,001 < c < 1,5$.

A 22. egyenlet szerint 0,01 norm. HCl + 0,09 norm. KCl oldatnál $p_H = 2,064$. Utóbbi értéket a 21. egyenletbe behelyettesítve, abból $E_{o, ch}$ kiszámítható.

Méréseimhez két 3,5 norm. kalomel elektródot használtam. A táblázatokban feltüntetett valamennyi E_1 és E_2 mérési eredmény ugyanazon kalomel elektródra van átszámítva, melynél $E_{o, ch} = -0,4505$ Volt, $E_{o, h} = +0,2485$ Volt. ($E_{o, h}$ a normál hidrogénelektrodra vonatkoztatott potenciálját jelenti a 3,5 norm. kalomel elektródnak.)

A kalomel elektródokat állandóan 25 °C hőmérsékleten tartottam. Azok potenciálja a vizsgálatok tartama alatt 0,1 mV-ot meghaladó ingadozást nem mutatott.

3. A mérési adatok ismertetése.

A mérési adatokat és a számítási eredményeket az 1—12. sz. táblázatokban tüntettem fel. c a neutrális só normál koncentrációját, E_1 a 17., E_2 a 18. összeállítású elem, E_1 — E_2 a 16. összeállítású elem elektromótoros erejét jelenti. Az E_2 értékeket mindenütt 760 Hg mm H_2 gáznyomásra korrigáltan tüntettem fel. Táblázataimban a potenciálértékeket mindenütt mV-okban adtam meg.

¹ Niels Bjerrum und Augusta Unmack: Vidensk. Selsk. Math. fys. Medd. IX. 1. (1929) Kopenhága.

1. sz. táblázat.

$$A = -2,86, \quad B = 0,9, \quad A' = -0,0967, \quad B' = +0,0304, \quad F = 0,206, \quad H = 0,207.$$

c	E ₁	E ₂	E ₁ —E ₂	E _s	f _{hych} /f _{ch}	E _D	E _{ch}	E _h	f _H	f _H
<i>NaCl</i>				tal.	szám.				tal.	szám.
0,5	+329,3	—368,6	697,9	—1,1	(—0,5)	1,09	—0,7	—120,8	120,8	0,91 (0,79)
1,0	333,0	—	696,8	2,2	2,0	1,19	1,7	117,0	—	1,05 1,00
1,5	338,3	357,4	695,7	3,3	3,4	1,30	2,4	111,2	111,3	1,31 1,27
2,0	342,0	—	693,9	5,1	4,8	1,46	2,9	106,6	—	1,58 1,61
2,5	347,4	345,6	693,0	6,0	6,2	1,63	3,4	100,3	100,5	2,01 2,04
3,0	351,6	—	691,3	7,7	7,7	1,82	3,8	95,0	—	2,48 2,59
3,5	357,5	332,5	690,0	9,0	9,1	2,03	4,2	88,1	88,2	3,24 3,28
4,0	362,2	—	688,6	10,4	10,5	2,27	4,6	82,4	—	4,05 4,16
4,5	368,5	318,5	687,0	12,0	12,0	2,54	4,9	74,9	74,9	5,42 5,27
5,0	373,1	—	685,7	13,3	13,4	2,84	5,2	69,2	—	6,76 6,68

2. sz. táblázat.

$$A = -2,00, \quad B = 0, \quad A' = -0,0676, \quad B' = 0, \quad F = 0,142, \quad H = 0,203.$$

c	E ₁	E ₂	E ₁ —E ₂	E _s	f _{hych} /f _{ch}	E _D	E _{ch}	E _h	f _H	f _H
<i>KCl</i>				tal.	szám.				tal.	szám.
0,5	+325,9	—	698,0	—1,0	—1,0	1,08	+0,6	—123,0	—	0,83 (0,74)
1,0	327,6	—	697,0	2,0	2,0	1,17	0,4	120,5	—	0,92 (0,87)
2,0	332,5	—	695,1	3,9	4,0	1,37	0,3	113,7	—	1,20 1,21
2,5	336,5	—357,5	694,0	5,0	5,0	1,48	0,2	108,8	—108,8	1,45 1,42
3,0	338,6	—	692,5	6,5	6,0	1,60	0,2	105,7	—	1,63 1,67
3,5	343,0	349,0	692,0	7,0	7,0	1,72	0,1	100,4	100,4	2,01 1,97
4,0	345,6	—	691,0	8,0	8,0	1,86	0,1	96,8	—	2,31 2,32

3. sz. táblázat.

 $A = -2,87, B = 0,8, A' = -0,0971, B' = +0,0271, F = 0,182, H = 0,200.$

c	E_1	E_2	$E_1 - E_2$	E_s	f_{hych}/f_{eh}	E_D	E_{eh}	E_h	f_H	f_H
$BaCl_2$				tal.	szám.				tal.	szám.
0,5	+328,0	—	698,1	-0,9	(-0,6)	1,07	-1,7	-123,3	—	0,82 (0,78)
1,0	332,5	—	696,9	2,1	2,1	1,17	3,2	119,1	—	0,97 (0,96)
1,5	337,4	-358,4	695,8	3,2	3,5	1,31	4,4	114,0	-114,3	1,18 1,19
2,0	342,1	—	693,9	5,1	4,9	1,47	5,3	108,8	—	1,45 1,47
2,5	346,9	346,0	692,9	6,1	6,4	1,52	6,1	103,3	103,6	1,78 1,81
3,0	352,3	—	691,0	8,0	7,8	1,70	6,7	97,1	—	2,28 2,23

4. sz. táblázat.

 $A = -3,82, B = 5,2, A' = -0,1292, B' = 0,1760, F = 0,318, H = 0,610.$
 $ha\ c < 4\ akkor; E_s = -0,3 \cdot c^2 - 1,33 \cdot c.$

c	E_1	E_2	$E_1 - E_2$	E_s	f_{hych}/f_{eh}	E_D	E_{eh}	E_h	f_H	f_H
$CaCl_2$				tal.	szám.				tal.	szám.
0,5	+329,3	—	698,3	-0,7	-0,7	1,06	-1,9	-122,4	—	0,85 0,83
1,0	333,8	—	697,3	1,7	1,6	1,14	3,5	118,6	—	0,99 1,00
1,5	340,3	-356,0	696,3	2,7	2,7	1,23	4,5	112,0	-112,0	1,28 1,23
2,0	344,4	—	694,9	4,1	3,9	1,35	5,7	107,6	—	1,51 1,56
3,0	357,1	—	692,3	6,7	6,7	1,68	7,2	93,9	—	2,58 2,59
3,5	364,2	326,6	690,9	8,1	8,3	1,91	8,0	86,0	86,1	3,51 3,37
4,0	370,1	—	689,1	9,9	10,1	2,20	8,4	78,7	—	4,67 4,59
5,0	386,2	298,9	685,1	13,9	14,0	2,98	9,5	59,8	59,8	9,75 9,62
6,0	401,9	279,4	681,3	17,7	17,7	3,97	10,3	41,2	41,2	20,11 20,00
7,0	416,9	260,3	677,2	21,8	21,5	5,35	11,2	23,3	23,0	40,61 41,59
8,0	433,3	240,5	673,8	25,2	25,3	7,19	11,9	3,8	3,9	86,09 86,50
9,0	448,7	221,4	670,1	28,9	29,2	9,69	12,5	+14,9	+14,6	187,6 179,9

5. sz. táblázat.

$$A = -2,78, \quad B = 1,7, \quad A' = -0,0940, \quad B' = 0,0575, \quad F = 0,332, \quad H = 0,567.$$

c	E ₁	E ₂	E ₁ —E ₂	E _s	f _{hych} /f _{ch}	E _D	E _{ch}	E _h	f _H	f _H
<i>MgCl₂</i>				tal.	szám.				tal.	szám.
0,5	+329,3	—	698,1	—0,9	—	1,07	—2,1	—122,4	—	0,85
1,0	335,8	—	697,4	1,6	(—1,1)	1,13	3,8	116,9	—	1,06
1,5	342,6	—354,0	696,6	2,4	2,5	1,21	5,1	110,5	—110,6	1,35
2,0	347,9	—	695,1	3,9	3,9	1,35	6,2	104,9	—	1,69
3,0	362,5	—	692,7	6,3	6,6	1,68	7,9	89,3	—	3,02
3,5	371,0	320,5	691,5	7,5	8,0	1,87	8,6	80,1	80,6	4,38
4,0	377,4	—	689,8	9,2	9,4	2,08	9,3	73,0	—	5,83
5,0	395,2	291,5	686,7	12,3	12,2	2,59	10,5	53,6	53,5	12,43
6,0	412,4	271,3	683,7	15,3	15,0	3,21	11,5	34,6	34,3	26,15
7,0	431,1	250,0	681,1	17,9	17,8	3,99	12,1	13,7	13,6	58,78

6. sz. táblázat.

$$A = -4,14, \quad B = -0,9, \quad A' = -0,1401, \quad B' = -0,0304, \quad F = 0,160, \quad H = 0,135.$$

c	E ₁	E ₂	E ₁ —E ₂	E _s	f _{hych} /f _{ch}	E _D	E _{ch}	E _h	f _H	f _H
<i>NaNO₃</i>				tal.	szám.				tal.	szám.
0,5	+328,7	—	696,2	—2,8	—3,0	1,26	—0,2	—119,0	—	0,97
1,0	330,5	—	693,8	5,2	5,0	1,48	1,2	116,2	—	1,08
1,5	334,9	—357,0	691,9	7,1	7,1	1,74	1,8	110,3	—110,3	1,36
2,0	536,2	—	689,8	9,2	9,2	2,04	2,3	107,4	—	1,53
3,0	341,5	—	686,4	12,6	13,3	2,82	3,1	98,8	—	2,14
3,5	345,8	338,5	684,3	14,7	15,4	3,31	3,4	92,7	93,4	2,67
4,0	348,5	—	681,2	17,8	17,5	3,89	3,7	88,2	—	3,23
5,0	354,6	322,2	676,8	22,2	21,6	5,38	4,2	78,5	77,9	4,76

7. sz. táblázat.

$$A = -3,66, B = -0,7, A' = -0,1238, B' = -0,0237, F = 0,100, H = 0,121$$

c	E ₁	E ₂	E ₁ —E ₂	E _s	f _{hych} /f _{eh}	E _D	E _{ch}	E _h	f _H	f _H	
	KNO ₃			tal.	szám.				tal.	szám.	
0,5	+325,5	—	696,7	—2,3	(—2,5)	1,20	+0,9	—121,8	—	0,87	(0,85)
1,0	325,7	—	694,6	4,6	4,4	1,40	0,9	119,5	—	0,95	0,95
1,5	626,6	—366,3	692,9	6,1	6,2	1,62	0,9	116,8	—116,9	1,05	1,07
2,0	328,2	—	691,2	7,8	8,0	1,87	0,9	113,4	—	1,21	1,20
2,5	329,5	359,7	689,2	9,8	9,8	2,15	0,9	110,3	110,3	1,36	1,35
3,0	330,3	—	687,3	11,7	11,7	2,48	0,9	107,6	—	1,51	1,51

8. sz. táblázat.

$$A = -4,32, B = -1,9, A' = -0,1461, B' = -0,0643, F = 0,182, H = 0,128.$$

c	E ₁	E ₂	E ₁ —E ₂	E _s	f _{hych} /f _{eh}	E _D	E _{ch}	E _h	f _H	f _H	
	Ca(NO ₃) ₂			tal.	szám.				tal.	szám.	
0,5	+329,0	—367,1	696,1	—2,9	(—4,1)	1,28	—1,6	—120,2	—120,2	0,93	0,92
1,0	331,7	—	693,1	5,9	(—6,2)	1,58	3,1	116,0	—	1,09	1,14
1,5	337,4	353,1	690,5	8,5	8,4	1,92	4,2	108,9	108,8	1,44	1,40
2,0	340,0	—	688,1	10,9	10,5	2,27	5,1	105,1	—	1,66	1,73
2,5	345,6	340,4	686,0	13,0	12,7	2,69	5,8	98,0	97,7	2,21	2,13
3,0	348,0	—	684,2	14,8	14,9	3,18	6,5	94,1	—	2,56	2,63
3,5	353,2	328,7	681,9	17,1	17,0	3,76	7,1	87,4	87,3	3,33	3,24
4,0	356,3	—	671,0	19,0	19,2	4,45	7,6	82,6	—	4,02	4,00

9. sz. táblázat.

$$A = -4,81, B = 0, A' = -0,1627, B' = 0, F = 0,202, H = 0,165.$$

c	E ₁	E ₂	E ₁ —E ₂	E _s	f _{hych} /f _{eh}	E _D	E _{ch}	E _h	f _H	f _H
	Mg(NO ₃) ₂			tal.	szám.				tal.	szám.
0,5	+329,5	—	696,7	—2,3	—2,4	1,21	—1,8	—120,4	—	0,92 (0,87)
1,0	333,0	—	694,5	4,5	4,8	1,45	3,5	116,2	—	1,08 1,09
1,5	338,2	—353,4	691,6	7,4	7,2	1,75	4,7	109,8	—109,6	1,40 1,38
2,0	341,2	—	689,9	9,1	9,6	2,11	5,7	105,4	—	1,65 1,74
2,5	347,0	340,0	687,0	12,0	12,0	2,55	6,5	98,0	98,0	2,20 2,20
3,0	350,8	—	684,2	14,8	14,4	3,08	7,3	92,6	—	2,72 2,77
4,0	359,9	—	679,6	19,4	19,2	4,47	8,5	79,9	—	4,46 4,42

10. sz. táblázat.

$A = 1,33, B = 0,5, A' = 0,0406, B' = 0,0237, F = 0,042, H = 0,815.$

c	E_1	E_2	$E_1 - E_2$	E_s	f_{hych}/f_{ch}	E_D	E_{ch}	E_h	f_H	f_H
	Na_2SO_4			tal.	szám.				tal.	szám.
0,5	+288,7	—	700,3	+1,3	+1,2	0,913	+1,4	—161,6	—	0,185 (0,146)
1,0	282,5	—	700,9	1,9	1,8	0,867	1,6	168,2	—	0,139
1,5	280,4	—	701,4	2,4	2,5	0,823	1,8	170,8	—	0,132
2,0	279,8	—	702,0	3,0	3,2	0,782	2,0	171,9	—	0,126
2,5	279,7	—423,1	702,8	3,8	3,8	0,742	2,2	172,4	—172,4	0,120
3,0	278,2	—	703,3	4,3	4,5	0,705	2,3	174,5	—	0,115
3,5	278,6	425,8	704,4	5,4	5,2	0,699	2,5	174,6	174,8	0,109

11. sz. táblázat.

$A = 1,20, B = 0,7, A' = 0,0450, B' = 0,0169.$

c	E_1	E_2	$E_1 - E_2$	E_s	f_{hych}/f_{ch}	E_D	E_{ch}	f_H
	K_2SO_4			tal.	szám.			tal.
0,25	+294,2	700,0	+1,0	+1,0	0,925	+2,0	—155,3	0,288
0,5	284,7	700,3	1,3	1,3	0,904	2,6	164,5	0,166
1,0	275,7	700,9	1,9	1,9	0,862	3,5	173,2	0,118

12. sz. táblázat.

$A = 0,60, B = 1,3, A' = 0,0203, B' = 0,0440, F = 0,114, H = 0,957.$

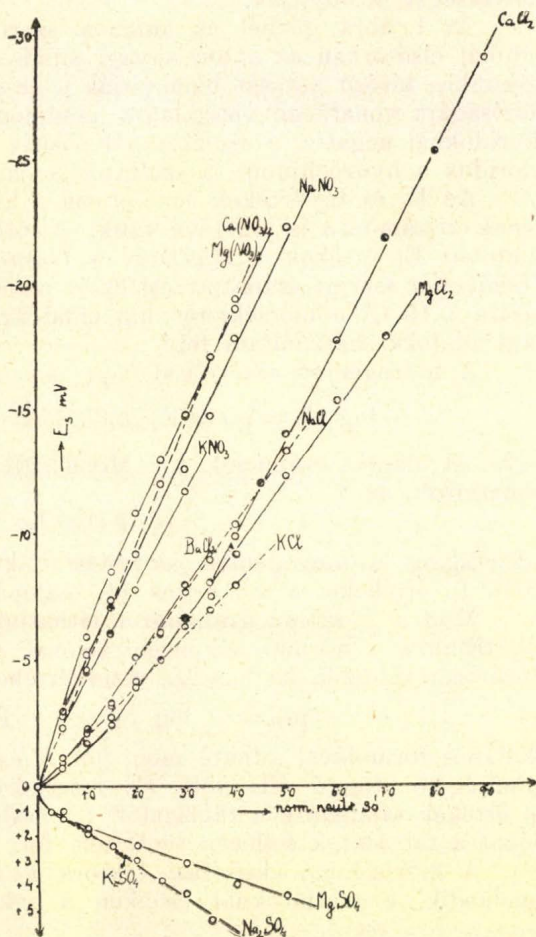
c	E_1	E_2	$E_1 - E_2$	E_s	f_{hych}/f_{ch}	E_D	E_{ch}	E_h	f_H	f_H
	$MgSO_4$			tal.	szám.				tal.	szám.
0,5	+294,4	—402,6	700,0	+1,0	(+1,6)	0,925	0,0	—154,1	—154,1	0,248
1,0	295,4	405,3	700,7	1,7	1,9	0,862	—0,6	157,6	157,4	0,217
2,0	296,8	—	701,4	2,4	2,5	0,823	1,3	157,5	—	0,217
2,5	298,4	—	701,8	2,8	2,8	0,805	1,6	156,5	—	0,226
3,0	300,7	—	702,1	3,1	3,1	0,790	1,8	154,7	—	0,243
4,0	308,3	394,7	703,0	4,0	3,7	0,750	2,2	148,1	148,4	0,313
5,0	316,4	—	703,4	4,4	4,3	0,715	2,5	140,9	—	0,411

A kísérletileg talált sósóhiba a táblázatok ötödik oszlopában van feltüntetve. A sósóhibának az ekvivalens sókoncentrációval való változását az 1. sz. ábra szemlélteti. 1,0 normálnál töményebb sóoldatokban a sósóhiba lineárisan változik a só töménységével valamennyi vizsgált szabályos sónál. Minden esetben kifejezhető a sósóhiba egy

$$E_s = A . c + B \text{ mV}.$$

egyenlettel, hol A és B a szabályos só anyagi minőségétől függő állandók. Kivételt a CaCl_2 képez, melynél 4,0 norm. sókoncentrációig négyzetes egyenlet adja a sóhiba változását. A 23. egyenletben szereplő A és B állandók az egyes táblázatokban találhatók. Az ezek alapján számított sóhibaértékek vannak a táblázatok 6. oszlopában. A talált és számított E_s értékek közti eltérés általában a 0,3 mV-ot nem haladja meg. Kivételt a nitrátok képeznek, melyeknél az elektródpotenciál erősebb ingadozása miatt magasabb sókoncentrációnál kielégítő pontosságú mérés nem volt keresztülvihető. A nitrátok zavaró hatását *V. Cupr* is észlelte.¹

A 12. és 23. egyenleteket összehasonlítva, azt találjuk, hogy a chinon és hydrochinon aktivitási faktorának viszonya is leírható egy



1. ábra.

$$\log \frac{f_{\text{hych}}}{f_{\text{ch}}} = A' . c + B' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 24.$$

általános formulával. Utóbbi A' és B' értékek találhatóak az egyes táblázatok fejlécén. A 24. egyenlet alapján számított $f_{\text{hyh}}/f_{\text{ch}}$ értékeket a táblázatok 7. oszlopában tüntettem fel. Az alacsonyabb koncentrációkhoz tartozó értékek közvetlenül a kísérletileg talált E_s értékekből számítottak ki.

¹ V. Cupr.: Z. anorg. u. allgem. chem. 198 (1931) 310.

A sóhibának a sókoncentrációval való lineáris változása jól egyezik azzal a megállapítással,¹ mely szerint kis mértékben oldódó nem-elektrolitok oldhatóságának, ill. aktivitási faktorának logaritmus a sókoncentráció között lineáris összefüggés áll fenn. A sóhiba a 12. egyenlet szerint ugyanily aktivitási tényezők függvénye lévén, a lineáris összefüggés már eleve várható volt. Adataim a feltevés helyességét bizonyítják.

Az 1. ábra görbéi az anionok szerint csoportosulnak, azaz a sóhibát elsősorban az anion anyagi minősége szabja meg. Az anion specifikus kisózó hatását bizonyítják a chinon, ill. hydrochinon oldhatóságára vonatkozó vizsgálatok eredményei is.² A nitrátoknál és kloridoknál negatív, a szulfátoknál pozitív a sóhiba. A nitrátok és a kloridok a hydrochinont, a szulfátok a chinont sózzák ki erősebben.

Az E_1 és E_2 értékek ismeretével a hidrogénion aktivitási faktorának kiszámítása is lehetővé válik. A táblázatok 8. oszlopában feltüntetett E_D értékek a Bjerrum és Unmack által követett módon³ Henderson szerint számított diffúziós potenciált jelölik. E_D kiszámítására a 15 C° hőmérsékleten híg oldatokra érvényes ionmozgékony-sági adatokat használtam fel.⁴

A hidrogénion aktivitását (a_{H+}) a

$$-\log a_H = p_H = E_{ch}/0,05915 = E_h/0,05915 \quad . \quad . \quad 24.$$

egyenlet alapján számítjuk ki. Mivel 0,01 n. HCl tartalmú közegre vonatkozik, az

$$a_H \cdot 100 = f_H$$

összefüggés a hidrogénion aktivitási faktorát adja. A kísérletileg talált f_H értékeket a táblázatok 11. oszlopában tüntettem fel.

Mint a 2. számú grafikonról láthatjuk, a hidrogenion aktivitás logaritmus a normál sókoncentrációval a legtöbb szabályos sónál lineárisan változik, ha $c > 0,5$. Azaz értéke

$$p_{fH} = -\log f_H = H - F \cdot c \quad . \quad . \quad . \quad 25.$$

általános formulával adható meg, hol F és H a neutrális só anyagi minőségétől függő állandók. Ez interpolációs formulával számított f_H értékek találhatók a táblázatok 12. oszlopában. Az F és H állandókat a táblázatok fejlécén tüntettem fel.

A hidrogénion aktivitási faktora a kloridoknál és nitrátoknál emelkedik, a szulfátoknál csökken a sókoncentrációval. A $MgSO_4$

¹ Á. v. Kiss und A. Urmánczy: Z. anorg. u. allgem. Chem. 202 (1931) 172.

² H. R. Cruyt and Conmar Robinson: Verlag. Akad. Wetenschappen Amsterdam, 35 (1926) 812; C. A. 21 (1927) 1396; K. Linderström-Lang: Meddel. elser fra Carlsberg Laboratoriet. 15 (1924) Nr. 4; Tabl. Ann. Vol. VI. Partie 2. 941; K. Linderström-Lang: C. R. Labor. Carlsberg. 17 (1929) Nr. 13, 6; C. A. 23 (1929) 5388.

³ Niels Bjerrum und Augusta Unmack: Vidensk. Selsk. Math. fys. Medd. IX. 1. (1929) Kopenhága.

⁴ Buchböck Gusztáv: Phys. chem. mérő módszerek. XII. oldal. — Ez eljárás nem vezet teljesen exakt eredményhez, mert az ionmozgékony-ság az oldat koncentrációjával változik a már említett interionos erők következtében. Azonban tömény sóoldatokra érvényes ionmozgékony-sági adatok az irodalomban nem találhatók.

oldatokban 2,0 norm. sókoncentrációnál minimumot érve el, ismét emelkedik.

CaCl_2 és MgCl_2 oldatokra a 25. alatti általános formula csak akkor alkalmazható, ha $c > 4$. Alacsonyabb sónormalitás esetén f_H változását az alábbi formulák adják:

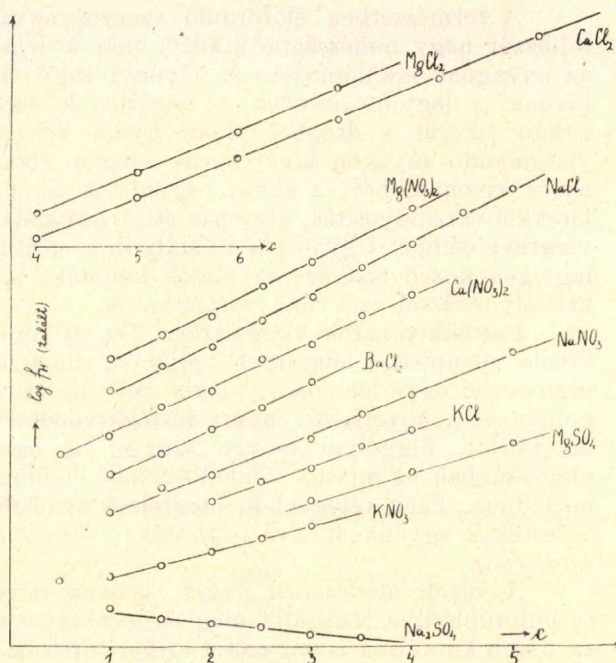
$$\text{CaCl}_2: -\log f_H = -0,270 \cdot c + 0,275 \cdot \sqrt[3]{c}$$

$$\text{MgCl}_2: -\log f_H = -0,292 \cdot c + 0,272 \cdot \sqrt[3]{c}$$

A hidrogénion aktivitás logaritmusa és a sókoncentráció közti összefüggést már Grube és Schmid is felismerték.¹

Dolgozatomat a m. kir. Ferenc József Tudományegyetem II. sz. Vegytani Intézetében készítettem.

Ezúton is hálás köszönetemet fejezem ki az intézet igazgatójának, Dr. Kiss Árpád egyetemi ny. r. tanár úrnak, hogy figyelmem e tárgykörre felhívta, útbaigazító tanácsaival és állandó szíves érdeklődésével munkám előhaladását lehetővé tette.



2. ábra.

Über den Salzfehler der Chinhydronelektrode, und der Aktivitätskoeffizient des Wasserstoffions in konzentrierten Neutralsalzlösungen.

(Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität Szeged.

Vorstand: Dr. Á. v. Kiss.)

Es wurde der Salzfehler der Chinhydronelektrode in wässrigen KCl , NaCl , BaCl_2 , CaCl_2 , MgCl_2 , KNO_3 , NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, K_2SO_4 , Na_2SO_4 , MgSO_4 Lösungen bis zu den höchsten Salzkonzentrationen bei 25 C° bestimmt.

Es wird gezeigt, dass der Salzfehler bei konzentrierten Lösungen sich mit der äquivalenten Salzkonzentration linear ändert.

Es werden die Quotienten $f_{\text{H}^+}/f_{\text{H}^+}$ in den untersuchten Salzlösungen berechnet, und es wird gezeigt, dass $\log(f_{\text{H}^+}/f_{\text{H}^+})$ sich mit der äquivalenten Salzkonzentration linear ändert.

Es wurde der Aktivitätskoeffizient des Wasserstoffions in neutralsalzhaltiger 0,01 normal HCl Lösungen bei 25 C° bestimmt.

Es wird gezeigt, dass der Logarithmus der Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffions sich linear mit der Salzkonzentration ändert.

A. Urmánczy.

¹ G. Grube u. G. Schmid: Z. phys. Chem. 119 (1926) 19.

Frakcionált adszorpció alkalmazása természetes szerves vegyületek elkülönítésénél.

— A pécsi egyetem kémiai intézetében készült dolgozat. —

vitéz Cholnoky László-tól.

Érk. 1933. XI. 16.

Bevezetés.

A természetben előforduló szerves anyagok vizsgálatánál leggyakrabban nagy nehézségbe ütközik már a legelső lépés is, magának az anyagnak elkülönítése. A növényi vagy állati szervekből készült kivonat a legtöbb esetben a vegyületek seregét tartalmazza. Csak ritkán sikerül a drógból olyan nyers kivonatot készíteni, mely a vizsgálandó anyagon kívül kevés idegen alkatrészt tartalmaz. Ilyen nyers kivonatokból az egyes vegyületek elkülönítése a szokásos műveletekkel (kristályosítás, átcsapás stb.) hosszadalmas és sokszor nem is vezethet célhoz. Ugyanis a kristályosan előállított nyers termék esetleg igen közeli testvér-vegyületek keveréke is lehet, amelyek további kristályosítással szét nem választhatók.

Festékkivonatok vizsgálatára *Tswett*¹ orosz botanikus írt le egy kiváló jelentőségű adszorpciós eljárást, amellyel szerinte a növények pigmentjei egyetlen adszorpcióval szétválaszthatók. Módszerének alap gondolata a következő: nyers festékkivonatot alkalmas adszorbenssel megtöltött, függélyes csövön szűrve, az egyes festékek különböző magasságban, egymástól többé-kevésbé elkülönített rétegekben adszorbeálódnak. Ezen rétegekből, megfelelő mechanikai szétदारabolás után, a festékek egyenként elválaszthatók. (*Chromatografikus adszorpciós-analízis.*)

A vázolt módszerrel *Tswett* számos növény catotinoid festékét és chlorophyllját vizsgálta meg és gyakran kétségbevitte eredményeit az újabb kutatások is nagyrészt megerősítették. Ennek ellenére a módszer hosszú időn keresztül kiaknázatlanul maradt, mert egyes későbbi kutatók a festékek rétegződését úgy magyarázták, hogy az adszorpció ideje alatt az eredeti festék esetleg elváltozásokat szenved.² Annál inkább jogos volt ez a feltevés, mert preparatív leggyakrabban kevesebb számú festéket lehetett elkülöníteni, mint ahányat a chromatogramm mutatott. Azonkívül *Tswett* preparatív méreteken való dolgozásra nem használta fel eljárását, hanem rendszerint csak spektroszkópos megfigyelésekre szorítkozott. Megemlítendő, hogy egy kísérletben legfeljebb néhány mg anyagot dolgozhatott fel.

Tswett módszere lassanként feledésbe ment és csak 25 évvel később ismerte fel *Kuhn*³ az adszorpció jelentőségét és kitűnő teljesítőképességét a carotinoid festékekre vonatkozólag. Utóbbi szerző mód-

¹ *Tswett*: Ber. Dtsch. Botan. Ges. **24**. 234, 316, 384 (1906); Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1352 (1908); **43**. 3199 (1910); **44**. 1124 (1911); Chromophyllok a növény- és állatvilágban, Varsó (1910, orosz nyelven).

² v. ö. *Willstätter* és *Stoll*: Untersuchungen über Chlorophyll. Methoden und Ergebnisse. Berlin (1913), 234—235. oldal.

³ *Kuhn*, *Winterstein*, *Lederer*: Zeitschr. f. physiol. Chem. **197**. 141 (1931); *Kuhn*, *Brockmann*: u. o. **206**. 41 (1932).

szerének elve teljesen megegyezik *Tswett*-ével, csupán a kísérlet méreteit növelte meg annyira, hogy (kellő szétválasztás után) az egyes rétegek preparatív is hozzáférhetőek lettek.

Kuhn és egyéb szerzők új kísérleteinél tünt csak ki a módszer jelentősége, hiszen ennek alkalmazása folytán sikerült a carotinoidokkal kapcsolatban olyan kérdéseket is tisztázni, amelyek ezelőtt teljesen megoldhatatlannak látszottak.

A természetes anyagok vizsgálatát illetőleg még nő az adszorpcióval való tisztítás jelentősége, ha meggondoljuk, hogy a színtelen anyagok nagy része szintén adszorbeáltható. Színtelen anyagoknak adszorpcióval való szétválasztására tudvalevőleg *Willstätter* enzimkutatásai hívták fel a kutatók figyelmét. Az említett szerzőnek sikerült enzimkészítmények hatását egymás után következő, rendszeres adszorpciókkal tízezerszeresre is felemelni az eredeti kivonathoz viszonyítva.⁴

A *Tswett*-féle módszer alkalmazási köre.⁵

Természetes anyagok vizsgálatánál felhasználható: *a)* olyan közeli rokonanyagok preparatív elkülönítésére, amelyek frakcionált kristályosítással gyakorlatilag nem választhatók szét; *b)* más úton elkülönített anyagok tisztasági fokának ellenőrzésére; *c)* színes anyagok koloriméteres meghatározása előtti tökéletes elválasztásra; *d)* fentieknél kevésbé vizsgált, de nagy reményekre jogosító feladat, amorf anyagok szétválasztása és egységességük megállapítása stb.

Chromatografikus adszorpcióhoz alkalmas anyagok és oldószerek.

Adszorbensül a legkülönbözőbb anyagok használhatók. Ilyenek a kalciumkarbonát, aktivált alumíniumoxyd,⁶ oltott mész, keményítő, nádcukor stb. Az adszorbens megválasztása kényes feladat s e téren mindig az adszorbeálható anyag tulajdonságaihoz kell igazodnunk. Három szempontra fordítsunk különös figyelmet: *a)* az adszorbensnek nem szabad az eredeti anyagot megváltoztatnia (kioldás után az anyag ugyanazon tulajdonságokat mutassa, mint adszorpció előtt; az oldékonyság esetleges megkisebbedése nem számít, mert a legtöbb anyag keverékekben jobban oldódik, mint tisztán); *b)* minél kevesebb adszorbens minél több anyagot kössön meg; *c)* nagy szétválasztó tulajdonsággal rendelkezék (szelektivitás), vagyis szomszédos rétegek lehetőleg egyáltalán ne, vagy csak szűk határvonalakon fedjék egymást.

A zöld levél pigmentjeinek szétválasztására nem használhatunk pl. kalciumkarbonátot, bár ez az adszorbens az egyes festékeket kitűnően szétválasztja, mert a chlorophyll ilyen körülmények között — eddig ismeretlen — elváltozást szenved. A levélzöld adszorbeáltatására nádcukor a legalkalmasabb.⁷

⁴ *Willstätter*: Untersuchungen über Enzyme. Berlin. (1928.)

⁵ A módszer kísérleti keresztülvitelét lásd: *Cholnoky*, Magy. Gyógysz. Tud. Ért. 9. 400.

⁶ Aktiv Al_2O_3 előállítását lásd: *Holmes*, Journ. Biol. Chem. 99. 417. (1933). — A *Brockmann* által standardizált Al_2O_3 -t a Merck cég hozza forgalomba.

⁷ *Klein*, Handbuch der Pflanzenanalyse c. munka III. kötetében *Winterstein*: Fraktionierung und Reindarstellung von Pflanzenstoffen nach dem Prinzip der chromatographischen Adsorptionsanalyse, 1426. oldal. (1933).

Amennyiben egy adszorpcióval több anyagot akarunk megkötni, amelyek ugyanazon adszorbensen nem maradnak függve, célszerű különböző adszorbenseket egymás fölé rétegezni úgy, hogy alul legyen a nagyobb határfokú. Ezáltal elérhető, hogy a kisebb adszorpciós erővel rendelkező anyag a felső adszorbensen átszalad és csak az alsón akad meg. Egymás felett elhelyezett nádcukor, kalciumkarbonát és aluminiumoxyd rétegeken a zöld levél pigmentjei tökéletesen szétválaszthatók.⁸ Ebben az esetben a nádcukor külön-külön rétegben (felülről-lefelé sorrendben) adszorbeálja a chlorophyll b-t, chlorophyll a-t és violaxanthint, a kalciumkarbonát a xanthophyll, az aluminiumoxyd pedig a carotin megkötésére szolgál.

Gyakran ajánlatos az adszorbenst egymemű, de különböző diszperzitású anyagokból összekeverni, hogy céljainknak tökéletesen megfeleljen; ezáltal az adszorbens erejét és szelektivitását teljesen az adszorbeálható anyag tulajdonságaihoz hangolhatjuk. Különösen áll ez — tapasztalás szerint — a CaCO_3 -ra,⁹ amely a kereskedelemről a legkülönbözőbb diszperzításban szerezhető be.

Az oldószer megválasztása szintén nagy figyelmet igényel, pl. a vörös paprika festékeinek adszorpcióval való szétválasztásánál kitűnt, hogy a festékviaszban foglalt polyen-eszterek egymástól elkülöníthetők kalciumkarbonáton, benzínből való egyszerű adszorpció útján; ugyanez szénkénegben nem megy ilyen simán.¹⁰ Viszont a viasz elszappanosítása után nyert polyen-alkohol-keverék, éppen megfordítva, szénkénegből adszorbeálható kitűnően, ugyancsak CaCO_3 -on.¹¹

A különböző adszorbensek és oldószerek használatának változtatása még távolról sincs kimerítve. A vizsgálandó anyagok affinitásaihoz igazodó adszorbens és oldószer megválasztásával a *Tswett*-módszer további reményekre jogosít, mint azt *Karrer* és *Walker*¹² új észleletei is tanúsítják. Megjegyzendő továbbá, hogy az eddigi vizsgálatokhoz a kutatók kizárólag szerves oldószereket használtak; talán egyes esetekben vizes oldatok alkalmazása is eredményes lehet.

Az adszorbátum kioldására („elutio“) az a közeg a legalkalmasabb, amelyikben az illető anyag a legjobban oldódik. Természetesen itt is vannak bizonyos kivételek. Például az összes carotinoid festékek kioldhatók alkohollal, tekintet nélkül arra, hogy polyen-szénhidrogének, alkoholok vagy eszterekkel van-e dolgunk, bár az említett vegyületcsoportok oldékonyága teljesen különböző. A szénhidrogének és eszterek benzínben vagy petroléterben oldódnak jól, alkoholban pedig teljesen oldhatatlanok. A polyen-alkoholok oldékonyága az előbbieknél éppen fordítottja: alkoholban jól oldódnak, de petroléterben úgyszólván semmit sem. Mégis a tapasztalat azt mutatja, hogy a carotinoidok adszorpciója már eleve nem sikerül, ha az oldószer akár csak nyomokban is, alkoholt tartalmaz; ilyenkor az összes festékek átszaladnak az adszorbens-oszlopon.

⁸ lásd a 7. jegyzetet, 1406. oldal.

⁹ *Cholnoky*: Magy. Gyógysz. Tud. Ért. 9. 400. (1933.)

¹⁰ *Cholnoky*: még nem közölt munka.

¹¹ lásd a 9. jegyzetet; Magyar Chem. Folyóirat 39. 82. (1933.)

¹² *Karrer* és *Walker*: Helv. chim. Acta 16. 641. (1933.)

Az adszorpciós affinitás összefüggése a vegyi szerkezettel.

Az előzőekben jelzett feladatok megoldása azért sikerül jobban adszorpciós, mint kristályosítással, mert *a vegyületek adszorpciós affinitása erősebben függ a kémiai szerkezettől, mint oldékonyságuk.* Ilyen irányú tapasztalatokat főleg a carotinoidok és a levélzöld terén gyűjtöttek eddig. Színtelen anyagok szerkezete és adszorpciója közötti összefüggésre vonatkozólag csak elvétve találunk adatokat az irodalomban.

1. **Carotinoidok.**¹³ A természetben eddig felkutatott négy polyen-szénhidrogén (lycopin, α -, β -, γ -carotin) szerkezete csupán a kettőskötések számában és elrendeződésében különbözik egymástól. Kristályosítással (hasonló oldékonyságuk miatt) gyakorlatilag elválaszthatatlanok. Adszorpciókor azonban egymás felett, jól elhatárolt külön rétegeken tapadnak meg. Ezzel szétválasztásuk egy csapásra megoldódott. Legnagyobb affinitása van az adszorbenshez a 13 kettőskötésű lycopinnek, utána a γ -carotin 12 kettőskötéssel. Az α - és β -carotin kettőskötéseinek száma ugyanaz: 11. Szerkezetükben csak a kettőskötések helyzete változik, éppen ezért egymástól való szétválasztásuk csak speciális adszorbensen sikerül.

Érdekes, hogy e polyen-szénhidrogének adszorpciós affinitása párhuzamosan halad a spektrumok eltolódásával a rövid hullámhossz felé:¹⁴

Chromatogramm: (aktívált alumíniumoxidon benzines oldatból)	Spektrumok szénkénegben:		
lycopin	548	507	475 $\mu\mu$
γ -carotin	533	496	463 $\mu\mu$
β -carotin	521	486	$\mu\mu$
α -carotin	509	477	$\mu\mu$

Ezek szerint a polyen-szénhidrogének oly sorozatot alkotnak, amelyben az adszorpciós affinitás erőssége a molekulában foglalt kettőskötés-rendszer függvénye.

Az oxigéntartalmú polyenek szintén rangsorba oszthatók adszorpciós affinitásuk alapján. Ebben a sorozatban azonban az egyes tagok affinitása nem halad párhuzamosan a spektrumok eltolódásával, jelölül annak, hogy ezeknél a vegyületeknél az adszorpciós erőkre nemcsak a molekulában foglalt konjugált kettőskötés-rendszer, hanem az oxigén-atomok száma és funkciója is hatással van. Általános szabályként felállítható: *a)* a polyen-alkoholok adszorpciós affinitása nagyobb, mint a ketonoké, viszont a ketonoké nagyobb, mint az esztereké; *b)* az alkoholok és eszterek között az adszorpciós affinitás nő az O-atomok számával; *c)* a ketonok és aldehidekből készített oxymok affinitása nagyobb az eredeti festékénél.

Winterstein és Stein¹⁵ a természetben gyakrabban előforduló polyen-vegyületeket (kivéve a carbonsavakat és a capsanthint) a következő sorozatba osztja be:

¹³ A carotinoid festékekre vonatkozó irodalmi adatok teljes összefoglalását lásd Klein, Handbuch der Pflanzenanalyse c. könyvében: Zechmeister: Carotinoide höherer Pflanzen (Polyenfarbstoffe) (1932).

¹⁴ lásd a 7. jegyzetnél 1405. oldalt.

¹⁵ Winterstein és Stein: Ztschr. f. physiol. Chem. 220. 277 és 263. (1933).

capsanthin az adszorpciós sorozatban a *-gal jelzett helyre kerül vagy esetleg megelőzi a violaxanthint és még a fucoxanthint is, bár ezen utóbbi feltevés valószínűtlennek látszik. Hogy a molekulánként 4 oxigént tartalmazó taraxanthint és esetleg még a violaxanthint is megelőzi a 3 oxigénes capsanthin, megmagyarázhatja az a körülmény, hogy a taraxanthin és violaxanthin 40 C-re tartalmaz négy O-atomot, a capsanthinban azonban csak 35 szénre esik 3 oxigén. Az adszorpciós affinitás nagyságából még korai volna tehát mélyebb következtetéseket levonni a capsanthin-molekulában foglalt harmadik oxigén kötés módjára nézve. Mindenesetre megállapítható az a tény, hogy a capsanthin hatalmas színerejét nem magyarázza meg a molekulában levő 9 konjugált kettőskötés; a *Kuhn*-féle színskála szerint¹⁸ inkább 12–13 kettőskötést kellene tartalmaznia. Kísérletileg meghatározott adszorpciós affinitása szintén nagyobb, mint azt elméletileg várnánk.

Feltűnően nagy a capsanthin esztereinek adszorpciós affinitása is a helenien- és physaliennel szemben.¹⁹ Utóbbiak CaCO_3 -on nem kötődnek meg benzines oldatból, míg ugyanilyen körülmények között a capsanthin eszterei adszorbeálódnak. A fenti rangsorban a capsanthin-eszterek a *-gal jelzett helyet foglalják el, azzal a megszorítással, hogy Al_2O_3 -on kívül már CaCO_3 -on is adszorbeálhatók.

Észleleteim szerint, a capsanthin esztereinek adszorpciós ereje független attól, hogy milyen savhoz van kötve a polyen. Ez a körülmény tette lehetővé, hogy már nyers benzines paprikakivonatokból a capsanthin eszterei — bár ezekben az alkoholkomponens különböző savakhoz van kötve²⁰ — egyetlen adszorpcióval elválaszthatók a kísérő festékektől.²¹

2. Chlorophyll. Szerkezetileg a két chlorophyllféleség csak annyiban különbözik egymástól, hogy a chlorophyll b molekulája egy O-atommal (carbonyl alakjában) többet tartalmaz, mint a chlorophyll a. A két rokon festék kristályosítás útján nem választható tökéletesen szét. Lehetséges, hogy a *Willstätter* és *Stoll*²² által leírt chlorophyll b csak 85 %-os volt és 15 % chlorophyll a-t tartalmazott.²³ Ez a két magas molekulásúlyú levélfesték-komponens egyetlen adszorpció útján szétválasztható, a szerkezetükben levő, valóban csak árnyalatnyi különbség következtében.

3. Színtelen anyagok. Már *Tswett* megemlíti, hogy módszere színes anyagokon kívül színtelenek szétválasztására is alkalmas. Ezeknél azonban nagy nehézséget okoz, hogy nem láthatjuk az egyes rétegek elkülönülését és ennek következtében kénytelen a kísérletező az adszorbens oszlopot önkényesen szétvágni, majd a kioldott anyagokat aprólékosan megvizsgálni annak eldöntésére, hogy milyen frakciók tartoznak össze. Két színtelen termék szétválasztásánál a legkellemesebb

¹⁸ *Kuhn, Winterstein*: Helv. chim. Acta **11**. 87, 116, 123, 144 (1928).

¹⁹ *Cholnoky*: még nem közölt munka.

²⁰ *Zechmeister és Cholnoky*: Liebigs Ann. **487**, 197. (1931).

²¹ *Cholnoky*: még nem közölt munka.

²² *Willstätter és Stoll*: Untersuchungen über Chlorophyll. Methoden und Ergebnisse. Berlin. (1913.)

²³ *Winterstein és Stein*: Ztschr. f. physiol. Chem. **220**. 263. (1933).

sebb, ha sikerül az adszorbenst és az oldószert úgy megválasztani, hogy csak az egyik vegyület tapad meg, a másik pedig átszalad az adszorbensen. Erre — bizonyos határok között — meg is van a lehetőség az adszorbens szelektivitásának helyes beállításával.

Winterstein és *Stein* azt ajánlja, hogy színtelen keverékekhez olyan festéket keverjünk kis mennyiségben, melynek adszorpciós affinitása — a szétválasztandó anyag valamelyikéhez viszonyítva — már pontosan ismeretes; ilykép a festék mint „indikátor” jelzi a keverék határfelületét az egyébként színtelen adszorbens-oszlopon. Nézetem szerint ilyen jelzőfesték alkalmazása eléggé körülményes.

Színtelen anyagoknak adszorpcióval való sikeres szétválasztásáról legújabbán *Winterstein* és *Stein* számol be;²⁴ így többek között sikerült szétválasztani a sapogenin-sorozatba tartozó oleonalt ($C_{29}H_{47}OH$) az oleanylentől ($C_{29}H_{46}$). A két vegyület egyébként csak hosszas kristályosítással frakcionálható szét.

Tswett módszere fontos szerepet játszott az A-vitamin tisztításánál is. Ez a vegyület, mint ismeretes, sűrű olajállományú anyag, amelyet csak hosszas tisztítás és frakcionálás után sikerült *Karrer*-nek, továbbá *Heilbron*-nak és munkatársaiknak megközelítően tiszta állapotban előállítani. Szerkezete szorosan összefügg a β -carotinnal. A kísérő idegen anyagok utolsó nyomainak eltávolítását *Karrer*²⁵ $Ca(OH)_2$ -on való adszorpcióval végezte. Előzőleg *Heilbron*²⁶ kísérlete meg az A-vitamin adszorpcióját Al_2O_3 -on kevesebb eredménnyel. Figyelemreméltó, hogy az A-vitamin volt az első amorf, olajos anyag, amelynek megközelítően tiszta állapotban való elkülönítése chromatografikus úton sikerült.

A *Tswett*-féle adszorpció széleskörű alkalmazása még kidolgozásra vár; azonban már az eddigi eredményekből is megállapítható, hogy a természetben előforduló anyagok vizsgálatánál és feldolgozásánál sokkal nagyobb szerepet fog játszani, mint azt az orosz szerző maga is gondolta. Ez vezetett arra, hogy fenti fejtegetéseimmel felhívjam a figyelmet az értékes, organikus kémiai segédeszközre.

Die Verwendung der fraktionierten Adsorption bei der Isolierung natürlicher, organischer Verbindungen.

Die Wichtigkeit und Verwendbarkeit der Chromatographie nach *Tswett* wird besprochen und einige Angaben über das Adsorptionsverhalten von Farbwachsen mitgeteilt.

L. v. Cholnoky.

²⁴ *Winterstein* és *Stein*: Ztschr. f. physiol. Chem. **220**. 247. (1933).

²⁵ *Karrer*, *Morf*, és *Schöpp*: Helv. Chim. Acta **14**. 1036, 1431. (1931).
Karrer és *Morf*: Helv. Chim. Acta. **16**. 625. (1933).

²⁶ *Heilbron*: Biochem. Journ. **26**. 1178. (1932).

Diffúziós potenciál és az iónok saját aktivitási koefficiense.

(Előzetes közlemény.)

Szabó Zoltán-tól.

Érk. 1933. VII. 31.

A folyadék határokon fellépő potenciálkülönbségek elméleti és kísérleti vizsgálata, dacára az összegyűjtött nagy anyagnak, ma még meglehetősen kezdetleges stádiumban van. Az elektrolit-elektrolit határon fellépő feszültség kérdése egy ideig már megoldottnak látszott a *Nernst*¹ féle képlet alapján, azonban *Planck*,² *Henderson*³, majd *Lewis* és *Sargent*⁴ elméleti vizsgálatai kiderítették, hogy a két folyadék határan rendkívül bonyolult diffúziós és konvekciós jelenségek lépnek fel és ezek nem is mindig megfordíthatók. Egy-egy érintkezési alak megvalósítása és megismétlése nem mindig sikerül.

Ha mindkét oldalon ugyanaz az elektrolit van, de különböző töménységben több-kevesebb idő alatt stacionárius állapot áll be, mely állandó feszültségértéket ad. Különböző fajú folyadékoknál a potenciál változása azonban néha napokig eltart.

Ennek oka az összeköttetés geometriai viszonyaiban rejlik. Hogy a két folyadékhatár érintkezése könnyen és jól reprodukálható legyen, különböző szerzők többféle előírást adtak. Elég itt csak *Bjerrum*,⁵ *Michaelis* és *Fujita*,⁶ *Lamb* és *Larson*,⁷ *Roberts* és *Fenwick*⁸ munkáira utalnunk.

Azonban a többé-kevésbé reprodukálhatóan előállított átmeneti réteg-szerkezetek esetén is fennáll az a nehézség, hogy nem lehetünk bizonyosak felőle, hogy a képződött diffúziós potenciál tényleg az elmélet által követelt viszonyok között jött-e létre. Kérdés, hogy a mért feszültség a számított diffúziós potenciállal korrigálva tényleg az elektródpotenciálok különbségét adja-e? Különösen vonatkozik ez töményebb oldatokra, ($c > 0.01$ mol) ahol a termodinamikai adatok sem elégségesek az elektródpotenciálok kiszámítására és ellenőrzésére. (Lewis és Sargent.)⁹

A diffúziós potenciálok ismerete a kulcsa egy másik fontos problémának, az iónok független aktivitási koefficiense meghatározásának.

Az iónok független aktivitási koefficiensének hipotézise *Lewis* és *Randall*tól¹⁰ származik. Abból a tényből, hogy hig elektrolit-elektrolyekben az aktivitási koefficiens értéke az összes ionerősség függ-

¹ Zts. f. phys. Chem. **2**. 617. 1888., **4**. 129. 1889.

² Wied. Ann. **39**. 161. 1890., **40**. 561. 1890.

³ Zts. f. phys. Chem. **59**. 118. 1907., **63**. 325. 1908.

⁴ Journ. Amer. Chem. Soc. **31**. 363. 1909.

⁵ Zts. f. phys. Chem. **53**. 428. 1905., Zts. f. Elektroch. **17**. 58. 389. 1911.

⁶ Michaelis Praktikum der. phys. Chemie c. művében.

⁷ Journ. Amer. Chem. Soc. **42**. 229. 1920.

⁸ Journ. Amer. Chem. Soc. **49**. 2787. 1927.

⁹ Loc. cit.

¹⁰ Thermodynamik, németül O. Redlich. Wien 1927.

vénye, következik az a posztulátum, hogy a KCl típusú vegyületeknél az ionok aktivitási koefficiensei egy bizonyos ionerősségig egyenlők. Ez a határ azonban legfeljebb 0.02 ionerősség, töményebb oldatokban semmi támpontunk nincs a két aktivitási koefficiens viszonyáról.

A koncentrációs elemeken (átvitellel) végzett elektromótoros erő mérésekből nem számítható ki a független aktivitási koefficiens, mert a két folyadék közt fellép a diffúziós potenciál, melyet csak tökéletlenül, vagy egyáltalában nem tudunk számításba venni.

Az elektrolitkeverékek aktivitási koefficiensével elméletileg Brönsted¹¹ foglalkozott. Ő állapította meg a Lewis-Randall féle szabály érvényességi határát a nagy töménységek felé.

Vegyünk $m x$ mol NaCl és $m(1-x)$ mol KCl oldatból álló elegyet úgy, hogy az összes molaritás m legyen. Akkor a Gibbs-Duhem egyenlet szerint a Φ szabad energiára érvényes, hogy

$$m x d\Phi_{\text{NaCl}} + m(1-x) d\Phi_{\text{KCl}} + 55.51 d\Phi_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad 1.$$

De a Φ definíciója szerint

$$\left. \begin{aligned} \Phi_{\text{KCl}} &= RT \ln(a_{\text{K}} a_{\text{Cl}}) = RT \ln(m \cdot m \cdot (1-x) f_{\text{KCl}}^2) \\ \Phi_{\text{NaCl}} &= RT \ln(a_{\text{Na}} a_{\text{Cl}}) = RT \ln(m \cdot m x f_{\text{NaCl}}^2) \\ 55.51 \Phi_{\text{H}_2\text{O}} &= -2RT \cdot mg \end{aligned} \right\} \quad . \quad 2.$$

ha a Bjerrum-féle ozmosis koefficiensét (g) bevezetjük.

Ezeket beírva az 1-be és tekintetbe véve, hogy

$$d \ln(1-x) = -\frac{dx}{1-x} \quad \text{és} \quad d \ln x = \frac{dx}{x}$$

lesz

$$x d \ln f_{\text{NaCl}} + (1-x) d \ln f_{\text{KCl}} = dg \quad . \quad . \quad . \quad 3.$$

vagy

$$x d \ln f_{\text{Na}} + (1-x) d \ln f_{\text{K}} + d \ln f_{\text{Cl}} = 2 dg \quad . \quad . \quad . \quad 4.$$

Ha tehát f_{NaCl} és f_{KCl} egy meghatározott ionerősségnél állandók lennének, úgy a 3. egyenlet jobb oldala eltűnne, azaz az ozmosis koefficiens is állandó maradna. Tehát egy sok NaCl-t tartalmazó oldatból egy sok KCl-t tartalmazó oldat felé haladva a fagyáspont-csökkenés értékének állandónak kell maradnia, ha az összes molaritás nem változik. Ez azonban nincs így. Tehát az f_{NaCl} és f_{KCl} ugyanazon ionerősségnél nem állandó. Güntelberg, Harned, valamint Adams, Randall és Vanselow méréseiből a két ozmosis koefficiens különbsége a következőknek adódott.¹²

$$g_{\text{NaCl}} - g_{\text{KCl}} = 0.0097 \quad (0.1 \text{ molar})$$

$$g_{\text{KCl}} - g_{\text{HCl}} = 0.0194$$

Brönsted ezen vizsgálataiból nemcsak az derül ki, hogy meddig vehető egyenlőnek a független aktivitási koefficiens értéke a közép-aktivitási koefficiensével, hanem az is, hogy a független aktivitási koefficiens értékét a jelenlevő egyéb elektrolitek is befolyásolják.

¹¹ Journ. Amer. Chem. Soc. 44. 877. 1922., 45. 2898. 1923.

¹² I. Falkenhagen: Elektrolyte, Leipzig 1932.

Ezért célszerűbbnek tartom, ha az ion koncentrációja és aktivitása közötti összefüggésre nem a független aktivitási koefficiens, hanem az *ion saját aktivitási koefficiense* elnevezést alkalmazzuk.

A következőkben egy egyszerű módszert ismertetek, melynek alapján a koncentrációs láncokon végzett mérésekből következtetést vonhatunk az ionok saját aktivitási koefficiensének nagyságára és egyszersmind a diffúziós potenciálnak éppen a mérés alatti értékét is kiszámíthatjuk.

Ez a következő elgondolás alapján lehetséges.

Egy koncentrációs lánc elektromótoros erejét a következő formula fejezi ki:

$$E_t = \frac{RT}{nF} \ln f_1 m_1 + \varepsilon - \frac{RT}{nF} \ln f_2 m_2 \quad . \quad . \quad . \quad 5.$$

hol m_1 és m_2 az ionok töménysége, f_1 és f_2 pedig ezen ionok most még ismeretlen saját aktivitási koefficiensei, ε a két folyadék határán fellépő diffúziós potenciál.

Most éljünk a következő segédfeltevéssel. Számítsuk ki az elektródokon a szabadenergiaváltozásokat úgy, hogy az ionok aktivitási koefficienséül az elektroliteknek az irodalomban található u. n. közép-aktivitási koefficienseit használjuk fel. A két szabadenergiaváltozás különbsége lesz

$$\frac{RT}{nF} \ln \gamma_1 m_1 - \frac{RT}{nF} \ln \gamma_2 m_2 = E_{sz} \quad . \quad . \quad . \quad 6.$$

hol γ_1 és γ_2 az m_1 és m_2 koncentrációkhoz tartozó középaktivitási koefficiens. Az így számított E_{sz} elektromótoros erő természetesen fiktív érték és még azonkívül a diffúziós potenciált sem tartalmazza. De fontos adat, mert segélyével következtetést vonhatunk a saját és a középaktivitási koefficiens közötti eltérésre.

Úgyanis a 6. egyenlet az 5.-ből kivonva

$$\frac{RT}{nF} \ln \frac{f_1}{\gamma_1} + \varepsilon - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_2}{f_2} = E_t - E_{sz} \quad . \quad . \quad . \quad 7.$$

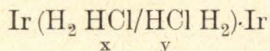
rendezve

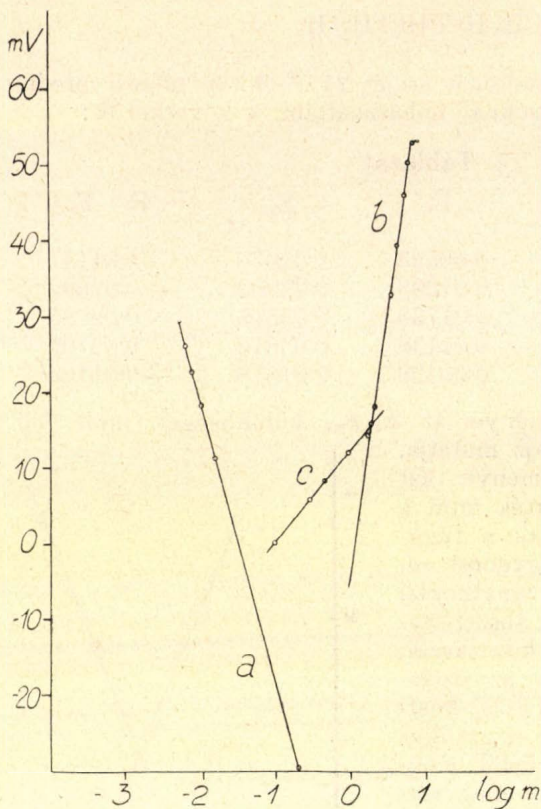
$$\frac{RT}{nF} \ln \frac{f_1 \gamma_2}{f_2 \gamma_1} + \varepsilon = E_t - E_{sz} \quad . \quad . \quad . \quad 8.$$

A talált és számított elektromótoros erők különbsége tehát egyrészt tartalmazza a diffúziós potenciált és egy tagot, mely arányos az ionok valódi és egy fiktív aktivitási koefficiensének a viszonyával. Ha $m_1 \gg m_2 \rightarrow 0$, akkor Lewis-Randall szabály értelmében $\gamma_1 \sim f_2$ és ekkor

$$\frac{RT}{nF} \ln \frac{f_1}{\gamma_1} + \varepsilon = E_t - E_{sz} \quad . \quad . \quad . \quad 9.$$

Tehát a mérést olyan koncentrációs láncon végezve, melynél az egyik oldat nagyon híg, ha ismerjük a ε -t, az elektromótoros erőből kiszámíthatjuk a két aktivitási koefficiens viszonyának az értékét. Vagy miután a γ_1 ismeretes, az f_1 -t is. 25 C°-on és Briggs-féle logaritmusra áttérve





2. ábra.

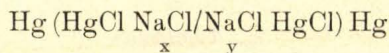
Mint az a II. rajz *a* egyeneséből látszik, az $E_t - E_{sz}$ értékek itt is nagy pontossággal egyenesre esnek. Hogy ez az egyenes a diffúziós potenciál értékét helyesen adja vissza és hogy a sósav saját aktivitási koefficiense még 0.2 m koncentrációnál sem tér el lényegesen a középaktivitási koefficiens értékétől, az abból következtethetjük, hogy az egyenes a vonatkozási koncentrációnál ($c = 0.0333$) $\Delta \varepsilon = 0.25$ mV ordinátán megy át. Ez a 0.2 normál sósavnál a saját aktivitási koefficiens értékében legfeljebb 1 % eltérést okoz.

Az irodalomban nem áll jelenleg rendelkezésre több ilyen adat, melyeknél a diffúziós potenciálra vonatkozó teljes számítást elvégezhetnők. A szerzők általában véve

csak egy vonatkozási koncentrációt vettek fel, nem pedig kettőt, amennyire legalább szükség van. Ezen a hiányon csak további mérésekkel lehet segíteni.

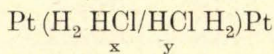
Az irodalomban található egyéb mérésekből kiderült, hogy az $E_t - E_{sz}$ potenciálkülönbség, mint a koncentráció logaritmusának a függvénye igen magas koncentrációig egyenest ad.

Pl. *Harned*-nak¹⁵ a



koncentrációs elemen végzett méréseiből kiderült, hogy az $E_t - E_{sz} = F(\log m)$ függvény 1.0 mol koncentrációig egyenes, csak innen kezd elhajolni. (III. táblázat és II. rajz *c* egyenes.)

Carter és *Lea*¹⁶ a



koncentrációs láncot mérték. A vonatkozási koncentráció állandóan 1.0 normál sósav volt. Miután az aktivitási koefficiensek a moláris

¹⁵ Journ. Amer. Chem. Soc. **40**. 1461. 1918.

¹⁶ Journ. Chem. Soc. **127**. 487. 1925.

koncentrációra vonatkoznak, a jelen esetben csak egy közelítő számítást végeztem el. A számított E_t-E_{sz} értékek az első ponttól eltekintve (ami igen nagy valószínűséggel kísérleti hibának tulajdonítható) egészen 6'61 normál koncentrációig egyenesre esnek. Ezután a koncentráció növekedésével az E_t-E_{sz} görbe lehajlik, azaz potenciálkülönbség csökken. Carter és Lea méréseit, valamint a kiszámított E_t-E_{sz} értékek ábrázolását a IV. táblázat illetve a II. rajz *b* egyenese mutatja.

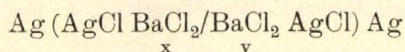
III. Táblázat.

Lánc	t	E_t	E_{sz}	E_t-E_{sz}
Hg(HgCl NaCl/NaCl HgCl)Hg				
c 0'3 0'1	25	-0'0199	-0'0258	+0'0059
c 0'5 0'1	25	-0'0291	-0'0375	+0'0084
c 1'0 0'1	25	-0'0420	-0'0538	+0'0118
c 2'0 0'1	25	-0'0561	-0'0718	+0'0157
c 2'0 0'1	25	-0'0653	-0'0840	+0'0187

IV. Táblázat.

Lánc	t	E_t	E_{sz}	E_t-E_{sz}
Pt(H ₂ HCl/HCl H ₂)Pt				
c 1'0 1'776	18	-0'0060	-0'0190	+0'0140
c 1'0 2'23	18	-0'0100	-0'0278	+0'0178
c 1'0 3'74	18	-0'0184	-0'0509	+0'0325
c 1'0 4'62	18	-0'0235	-0'0625	+0'0390
c 1'0 5'72	18	-0'0304	-0'0760	+0'0456
c 1'0 6'61	18	-0'0365	-0'0865	+0'0500
c 1'0 7'78	18	-0'0469	-0'0995	+0'0526
c 1'0 8'38	18	-0'0526	-0'1058	+0'0532
c 1'0 9'20	18	-0'0619	-0'1149	+0'0531
c 1'0 9'56	18	-0'0686	-0'1172	+0'0486

Ugyancsak jó közelítéssel egy egyenesre esnek a *Lucasse*-nak¹⁷ a



láncon végzett méréseiből számított E_t-E_{sz} értékek.

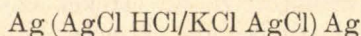
Az eddigiekből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy az $E_t-E_{sz}=F(\log m)$ függvény mindig egyenest ábrázol, ha a független változó $\log m$ felvett tartományában a középaktivitási együtthatók monoton változnak. A fenti példákban a E_t-E_{sz} értékeket reprezentáló pontok mindig akkor térnek el az egyenestől, ha az aktivitási együttható változása megfordul.

Az eddigiekben olyan koncentrációs láncokkal foglalkoztunk, melyeknél azonos minőségű, de különböző koncentrációjú oldatok érintkeztek a folyadékhatáron egymással.

Könnyen belátható, hogy a saját aktivitási együttható ismeretének birtokában a kísérletileg mért elektromos erőből mindig kiszámíthatjuk az elektródokon fellépő szabad energiaváltozásokat és ezek ismeretével a diffúziós potenciált is.

¹⁷ Journ. Amer. Chem. Soc. 47. 743. 1925.

*Lewis, Brighton és Sebastian*¹⁸ mérték az



koncentrációs elem elektromótoros erejét. Egyik esetben mindkét oldalon 0·1 normál, másik esetben mindkét oldalon 0·01 normál oldatokat alkalmaztak. 25 C°-on a mért elektromótoros erők 0·0278, illetve 0·0272 Voltot tettek ki.

Tekintve azt, hogy eddigi számításaink szerint a sósavnál még 0·1 moláris koncentrációnál sincs eltérés a saját és a középaktivitási koefficiens között, ugyanezt tehetjük fel a káliumchloridról is. Erre vonatkozólag eddig még adatok híján számításokat még nem végezhettem. Az irodalomban található középaktivitási koefficienseket felhasználva, az E_{sz} elektromótoros erőre 0·1 normál oldatnál 0·05 mV, a 0·01 normál oldatnál 0·5 mV adódik. Ezekből az $E_t - E_{sz}$ különbség — 27·8, illetve — 27·7 mV, ami egyúttal a diffúziós potenciál értéke is. *Lewis és Sargent* — 28·4, illetve — 27·2 mV-t számítottak a formulájukból. A magam részéről valószínűbbnek tartom a saját értékeimet, mert az ionok mozgékonyága nem változik a koncentrációval annyira, hogy a két érték közötti nagy eltérést indokolja. *Henderson* még a 0·1—0·1, illetve 1·0—1·0 moláris sósav és káliumchlorid oldatok közötti diffúziós potenciálra is egyaránt —27, —27 mV-t számít.¹⁹

Ezekben foglalható össze a diffúziós potenciál és az ionok saját aktivitási koefficiensének meghatározására szolgáló grafikus eljárás lényege. A módszer szélesebb körű alkalmazásához újabb kísérleti anyagok szükségesegek. Meg van a remény arra, hogy olyan koncentrációtartományokban, hol a középaktivitási koefficiens változása monoton, megfelelő kísérleti adatok birtokában sikerülni fog a saját aktivitási koefficiens értékét is meghatározni.

Dolgozatom a Magyar Királyi Ferenc József Tudományegyetem Elméleti Fizikai Intézetében készült. E helyen is hálás köszönetemet fejezem ki Dr. Náray-Szabó István egyetemi m. tanár úrnak szíves érdeklődéséért, valamint a Rockefeller Alapítványnak és a szegedi Természettudományi Kutató Bizottságnak a segédeszközökben való támogatásáért.

Összefoglalás.

Az elektrolitek középaktivitási koefficiensének ($\gamma_1 \gamma_2$) felhasználásával kiszámítható egy fiktív, az elektródokon fellépő szabad energia-változás, melyet a lánc mért elektromótoros erejéből levonva, a különbség a

$$E_t - E_{sz} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_1 \gamma_2}{f_2 \gamma_1} + \varepsilon$$

kifejezés alapján tartalmazza a diffúziós potenciált, valamint egy tagot, mely a közép és a saját aktivitási koefficiensek ($f_1 f_2$) viszonyainak logaritmusával arányos.

¹⁸ Journ. Amer. Chem. Soc. **39**. 2245. 1917.

¹⁹ Ostwald-Luther: Physiko-chemische Messungen. 5. kiadás, 581 oldal.

Miután az $E_t - E_{sz}$ különbség mint a koncentráció logaritmusának függvénye egyenest ad, könnyen extrapolálhatunk az $\varepsilon = 0$ értékig. Amennyiben az extrapolációnál az azonos oldatok érintkezésére nem $\varepsilon = 0$ érték jönne ki, a fellépő εA elektromótoros erő lesz a saját és középaktivitási koeficiens eltérésének a mértéke az illető koncentráció környezetében. Két koncentrációra vonatkoztatott mérési sorozatból megállapítható a saját aktivitási koeficiens értéke az illető koncentrációtartományban. Az eljárás menetét az irodalomból vett adatokon mutatjuk be.

Über das Flüssigkeitspotential und der eigene Aktivitätskoeffizient der Ionen.

Nach einer Diskussion der Schwierigkeit der Berechnung und Messung von Flüssigkeitspotentialen, wird ein graphisches Verfahren angegeben, nach dem durch Benützung des mittleren Aktivitätskoeffizienten der Elektrolyte das Potential an der Flüssigkeitsgrenze berechenbar ist. Aus der graphischen Extrapolation kann man auf die Abweichung zwischen dem mittleren und eigenen Aktivitätskoeffizienten des Ions schliessen. Es ergab sich z. B., dass der Unterschied der beiden Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffions in einer 0.1 molaren Salzsäure weniger ist als 0.5 %.

Z. Szabó.

Phtalimido származékok előállítása.

Dr. Weisz Rezső és dr. Lányi Kálmán-tól.

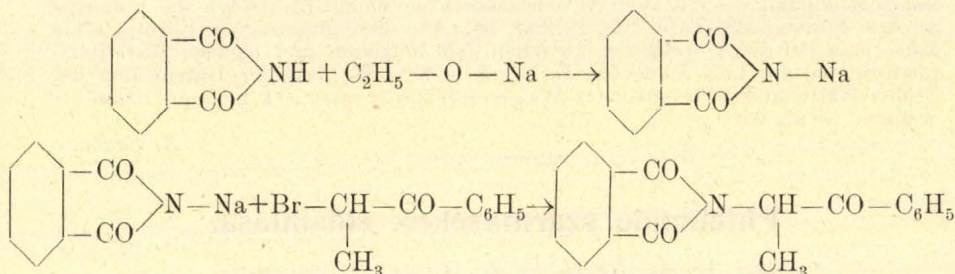
Érk. 1933. X. 2.

Phtalimido származékok a primer aminovegyületek előállítására szolgáló Gábríel-féle eljárásnál nyertek jelentőséget. Gábríel a phtalimido vegyületeket phtalimidkáliumból és a megfelelő halogénszármazékból állította elő oly módon, hogy a komponenseket magasabb hőmérsékleten cserebomlásba hozta. Ezen munkamódnak kisebb jelentőségű változtatása abban állott, hogy a reakciót valamilyen magasabb forráspontú neutrális organikus oldószerben végezték; ezáltal nagyobb mennyiségek egyszerre való előállítása is lehetővé vált. Messzebbmenő módosítást eredményezett az a törekvés, amely a phtalimidkálium elkülönített előállításának kiküszöbölésére irányult. Ez sikerült is oly módon, hogy a phtalimidet a halogénszármazékkal káliumkarbonat jelenlétében hozták reakcióba. Ezen eljárás hátránya, hogy a reakció folyamán víz is képződik és ennek kapcsán mellékreakciók lépnek fel. A mellékreakciók visszaszoríthatók, ha hígítószerül xylolt használunk, továbbá nem dolgozunk visszafolyó hűtővel, hanem az oldószer egy részét folytonosan ledestillálva, a képződő vizet eltávolítjuk a reakciótérből.

Kísérleteink folyamán egyszerű eljárást dolgoztunk ki, amely szerint a reakcióhoz phtalimidnátriumot használunk, melyet phtalimidból és nátriumaethylátból állítunk elő. A phtalimidnátriumot nem különítjük el az abs. alkoholos közegtől, hanem — miután a megfelelő halogénszármazékot közvetlenül a reakcióelegybe adagoltuk — e komponenseket melegítéssel reakcióba hozzuk. Phtalimidnátrium helyett phtalimidkálciumot és phtalimidmágnéziumot is használtunk.

Ezeket a kálciumaethylátból, ill. mágnéziummethylátból állítottuk elő, anélkül, hogy az alkoholos oldatból elkülönítettük volna. Tapasztalataink szerint phtalimidnátriummal jobb termelések érhetők el, mint phtalimidkálciummal, vagy phtalimidmágnéziummal.

Az eljárás használhatóságát különböző típusú vegyületek előállítására próbáltuk. Azt találtuk, hogy alkylhalogénvegyületek phtalimidnátriummal alkoholos közegben melegítve, még magasabb hőmérsékleten sem reagálnak. Ezzel szemben benzylchlorid jó eredménnyel ad benzylphtalimidet. A vizsgálatra került α -bromaethylphenylketon is jól reagál. A halogén zsírsavak közül monochlorececsavaeaethylester, α -brompropionsavaeaethylester igen jól reagáltak, míg az elágazó láncú α -bromizovajsavaeaethylester, α -bromizopropylececsavaeaethylester, α -bromdiaethylececsavaeaethylester nem reagáltak phtalimidotermék képződése közben.



Az itt közölt eljárás a phtalimido-vegyületek előállítására szolgáló eljárás egyszerűsítését jelenti, mivel a phtalimid fémvegyület elkülönítését megkerülve, a reakciót egy folyamatban hajtjuk végre.

Kísérleti rész.

Benzylphtalimid előállítása.

2·3 g nátriumból és 100 cm³ abs. aethylalkoholból készült nátriumaethylat oldathoz 14·7 g porított phtalimidet adunk, majd 2 óráig visszafolyó hűtő alatt forraljuk. Ezután 12·7 g benzylchloridot adunk a reakcióelegyhez és a forralást tovább folytatjuk; 10 órai melegítés után kivett próba phenolphtaleinra már nem lúgos. Lehűtés után a kikristályosodott benzylphtalimidet leszivatjuk és kevés alkohollal, majd vízzel fedjük.

Termelés: 20·3 g; olv. p.: 110—111 C°; jégecetből átkristályosítva az olv. p.: 116 C°. Ez megegyezik az irodalomban leírt más úton nyert benzylphtalimid olvadási pontjával. Termelés az elméleti-nek 76·76 %-a.

α -phtalimidoaethylphenylketon előállítása.

100 cm³ abs. aethylalkoholból és 2·3 g nátriumból készült nátriumaethylat oldathoz 14·7 g porított phtalimidet adunk. 2 órai visszafolyó hűtés mellett történt forralás után 21·3 g α -bromaethylphenylketont adva hozzá, még 3 órán át forraljuk, amikor a reakcióelegy kémhatása már neutrális. Lehűlés után a kikristályosodott terméket leszivatjuk, alkohollal és vízzel fedjük.

Termelés: 18·9 g; az elméletinek 67·7 %_o-a; olv. p.: 87—88 C°. A termék tulajdonságai megegyeznek az irodalomban leírt más úton nyert termék tulajdonságaival.

Phtalimidoecetsavasaethylester előállítása.

2·3 g nátriumot feloldunk 100 cm³ abs. aethylalkoholban, majd 14·7 g porított phtalimidet adva hozzá, 2 órán át forraljuk visszafolyó hűtés közben. Ezután 12·2 g monochlorecetsavasaethylestert hozzáadva, tovább forraljuk; 6 órai forralás után az elegy kémhatása már neutrálisra áll be. A kikristályosodott anyagot leszivatjuk, alkohollal és vízzel fedjük.

Termelés: 18·5 g phtalimidoecetsavasaethylester; olv. p.: 112—113 C°. Az alkoholos anyalúg feldolgozásával még 1·5 g-ot nyertünk ki. A kitermelés 85 %_o-os.

α -phtalimidopropionsavasaethylester előállítása.

2·3 g nátriumból és 100 cm³ abs. aethylalkolból készült nátriumaethylat oldatba 14·7 g porított phtalimidet adunk. Majd 2 órai forralás után 18·1 g α -brompropionsavasaethylestert adagolunk. Tovább forraljuk 4 órán át; ezután a reakcióelegy kémhatása már neutrális. Az alkoholt ledesztilláljuk, a maradékot vízzel felvesszük és leszivatjuk.

Termelés: 22·2 g α -phtalimidopropionsavasaethylester. Olv. p.: 60 C°; aetherből átkristályosítva: 61—63 C°. Termelés az elméleti termelésnek 89 %_o-a.

Darstellung von Phtalimidverbindungen.

Zur Darstellung von Phtalimidverbindungen wird Phtalimidnatrium verwendet; dieses wird aus Phtalimid mit Natriumaethylat dargestellt. Ohne das Phtalimidnatrium zu isolieren, wird die betreffende Halogenverbindung zu der Reaktionsmischung gegeben und einige Stunden lang erwärmt. Alkylhalogene reagieren auch unter diesen Bedingungen nicht. Benzylhalogenide und α -Bromarylalkylketone reagieren glatt und geben gute Ausbeute. Von den untersuchten α -Halogenfettsäureestern reagieren Chloressigsäureaethylester, α -Brompropionsäureaethylester sehr gut; entgegen gaben α -Bromfettsäureester, welche eine verzweigte Kette haben, wie z. B. α -Bromisobuttersäure, α -Bromisopropyleessigsäure, α -Bromdiäthyleessigsäure keine Phtalimidverbindungen. Versuchsweise wurden auch Phtalimidkalzium und Phtalidmagnesium verwendet, aber mit Phtalimidnatrium wurden bessere Ausbeuten erreicht.

Vorliegendes Verfahren bedeutet eine weitgehende Vereinfachung der Darstellung von Phtalimidverbindungen, weil es die Isolierung der Phtalimidmetallverbindungen umgeht und die Reaktion in einer einzigen Operation vollziehen lässt.

Beispiel:

Darstellung von α -Phtalimidoaethylphenylketon: 2·3 g Natrium werden in 100 cm³ abs. Aethylalkohol gelöst und mit 14·7 g pulverisiertem Phtalimid am Rückflusskühler 2 Stunden hindurch gekocht. Nach Zugabe von 21·3 g α -Bromäthylphenylketon wird weitergekocht bis das Reaktionsgemisch neutral reagiert. (Etwa 3 Stunden). Beim Abkühlen kristallisiert die Phtalimidverbindung aus, dieselbe wird abgenutscht und mit Alkohol und Wasser gewaschen.

Ausbeute: 18·9 g, entsprechend 67·7 % der Theorie.

Schmelzpunkt: 87—88 C°.

Nach diesem Verfahren wurden noch dargestellt: Benzylphtalimid, Phtalimidoessigsäureaethylester, α -Phtalimidopropionsäureaethylester.

R. Weisz u. K. Lányi.

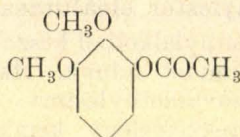
Az acylgyök áthelyeződése a polyoxyphenoloknál.¹

Mauthner Nándor-tól.

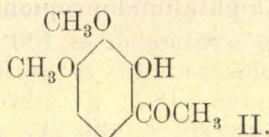
Érk. XI. 2.

Az acylgyök áthelyeződésének tanulmányozása különösen *Fries*², *Rosenmund*³ és *Anwers*⁴ vizsgálatai által igen nagy haladást jelent az oxyketonok preparatív előállításánál, mert így sok oxyketon könnyen hozzáférhetővé vált. Rövid ideje,⁵ hogy közzétettem két vizsgálatomat, amelyek az acylgyök vándorlásával foglalkoztak az 1, 3-dimethylpyrogallolnál. Ezen munkáim folytatásaképpen újabban az acylgyök vándorlását más polyoxyphenoloknál is vizsgáltam és így több érdekes oxyketon kényelmes előállítási módját leltem meg.

Mindenekelőtt az acylgyök vándorlását vizsgáltam az isomér acetyl 1, 2-dimethylpyrogallolnál (I) nitrobenzolos oldatban aluminium-

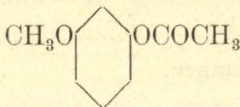


I.

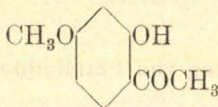


II.

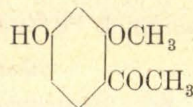
klorid jelenlétében és így a 3, 4-dimethylgallacetophenon (II) egyedüli képződését észleltem. Az acetylmonomethyl resorcinnél (III) az atomáthelyezkedés vizsgálata a



III.



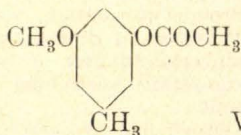
IV.



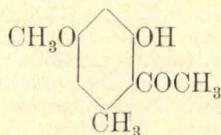
V.

vizgőzzel illó paeonol (IV) és a vizgőzzel nem illó (V) isopaeonol egyidejű elkülönítéséhez vezetett.

Az acetylmonomethylorcinból (VI) az átrendeződés folytán



VI.



VII.

egyedüli terméként az acetoevernnon (VII) keletkezett. Lúgos hidrogén-peroxidnak vanillinre való behatásakor a *Dakin*⁶ féle reakció szerint képződő monomethylxyhydrochinonból előállított diacetylszármazék-ból (VIII) atomáthelyeződéssel az aceto 3-methylxyhydrochinon (IX)

¹ A budapesti Pázmány Péter tud. egyetem II. sz. kémiai intézetében készült dolgozat.

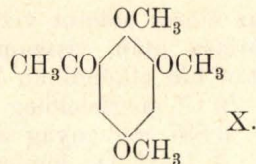
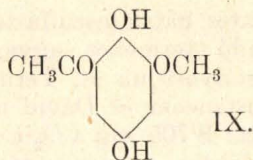
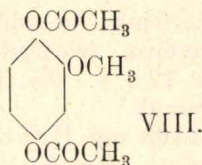
² Fries u. Finck Ber. 41, 4271 (1908).

³ Rosenmund u. Schnurr Ann. chem. 460, 56 (1928); Rosenmund u. Lohfert Ber. 61, 2601 (1928).

⁴ Ber. 61, 416 (1928); Ber. 61, 1495 (1928). Ann. 465, 293 (1928).

⁵ Mat. és Term. Ért. 399 (1908); ugyanott 1929; Journ. prat. Chemie [2] 118, 314 (1928); 121, 255 (1929).

⁶ Am. chem. J. 42, 477 (1909).



képződött. Hogy ennek a vegyületnek a fentebbi szerkezet felel meg azt azzal lehetett biztosan eldönteni, hogy a termékből teljes methylezéskor a *Tambor* és *Reigrodski*¹ által előállított acetotrimethyloxy-hidrochinon állott elő. Az acetylgnajacolnál szintén észleltem az acylgyök vándorlását közönséges hőmérsékleten is, de ez esetben célszerűbb az atomáthelyezkedést jobb termelés miatt *Reichenstein*² szerint magasabb hőmérsékleten eszközölni. Végül a diacetylmetadi-oxybenzolsavat is vizsgáltam de itt az acylgyök áthelyeződését a benzolmagban nem észleltem.

Kísérleti rész.

Acetyl 1, 2-dimethylpyrogallol.

A fentebbi vegyület előállítására a pyrogallolcarbonsavat előző adataim szerint³ methyleztem dimethylsulfáttal 3, 4-dimethylpyrogallolcarbonsavvá. Az étersavat olajfürdőben hosszabb ideig hevítve a carboxylcsoport lehasad és a 1, 2-dimethylpyrogallol képződik. A reakcióterméket előbb vacuumban majd közönséges nyomás alatt desztilláljuk miáltal az 1, 2-dimethylpyrogallolt⁴ nyerjük, mely 233—234 C°-on desztillál át 750 mm. nyomás alatt. 50 g. dimethylpyrogallolcarbonsavból 13·5 g tiszta dimethylpyrogallol képződött.

Az acetylszármazék előállítására 28 g phenolt 40 g acetylkloriddal egy fél óra hosszat hevítünk visszafolyóhűtőcsővel a vízfürdőn. A terméket vacuumban desztilláljuk miközben az acetylszármazék 11 mm nyomás alatt 139—140 C°-on mint szintelen olaj desztillál át. Termelés 31 g.

3·354 mg anyag adott: 7·521 mg CO₂-t és 1·872 mg H₂O-t.

A C₁₀H₁₂O₄ képlet alapján a számított értékek: C = 61·22 %, H = 6·12 %.

Kísérletileg talált értékek C = 61·15 %, H = 6·19 %.

A reakciót a következőképpen eszközöljük:

20 g acetyl 1, 2-dimethylpyrogallolt 100 g száraz nitrobenzolban oldunk és jéggel való hűtés közben egy fél óra alatt 12 g porított vízmentes aluminiumkloridot hozzáadagolunk. A lombikot higanyzárral látjuk el és 24 óra hosszat közönséges hőmérsékleten állni hagyjuk. Ezután a reakcióelegyet jégre öntjük, 160 cm³ 20 %-os sósavval meg-savanyítjuk és fél óra hosszat vízfürdőn hevítjük. A lehűlt reakció-elegyet éterrel kivonjuk. Az éteres oldatot kétszer 100 cm³ 7 %-os nátronlúggal átrázzuk és a lúgos oldatot hűtés közben 80 cm³ 20 %-os sósavval megsavanyítjuk. A kivált anyagot éterrel kivonjuk

¹ Ber. 43, 1965 (1910).

² Helv. chim. Acta 10, 392.

³ Journ. prakt. Chemie [2] 89, 304 (1914); Math. és Term. Értesítő 500 (1914).

⁴ Herzig u. Pollak B. 36, 661 (1903).

és az éteres oldatot vízmentes nátriumszulfáttal szárítjuk. Az oldószer lepárlása után visszamaradó terméket agyagtányéron szárítjuk és ezután hid alkoholban kristályosítjuk át. Termelés 12·2 g. Olv. pont 78—79 C° megfelelőleg Kostanecki és Dávid adatainak.¹

3·887 mg anyag adott: 8·705 mg CO₂-t és 2·169 mg H₂O-t.

A C₁₀H₁₂O₄ képlet alapján a számított értékek: C = 61·12 %, H = 6·12 %.

A kísérletileg talált értékek: C = 61·07 %, H = 6·20 %.

Paeonol és izopaeonol.

Az alábbi kísérletekhez szükséges monomethylresorcinacetatot már Wallach és Wusten² előállították és közönséges nyomás alatt forrponjtát 254—256 C°-on észlelték. A legkényelmesebben lehet e vegyületet előállítani egyenlő súlyú resorciomonomethylaethernek és acetylkloridnak vízfürdőn való hevítése útján. A reakcióterméket ezután a vacuumban desztilláljuk miközben a termék mint szintelen olaj 11 mm nyomás alatt 125—126 C°-on átdestillál.

20 g acetylmonomethylresorcint 100 g nitrobenzolban oldunk és jéggel való hűtés közben 12 g porított vízmentes aluminiumkloridot egy fél óra alatt hozzáadagolunk. A reakciós lombikot 24 óra hosszat higanyzárral közönséges hőmérsékleten állni hagyjuk. Ezután a reakcióelegyet jégre öntjük és a fentebb megadott módon különítjük el. Az éteres oldatból nyert nyersterméket vízgőzzel desztilláljuk miközben a paeonol vízgőzökkel átdestillál és mihamar megdermed. A paeonolt leszűrjük és híg alkoholból kristályosítjuk át. Termelés 2·5 g. Olvadáspont 50 C°.

3·725 mg anyag adott: 8·870 mg CO₂-t és 2·015 mg H₂O-t.

A C₉H₁₀O₃ képlet alapján a számított értékek: C = 65·06 %, H = 6·02 %.

Kísérletileg talált értékek: C = 65·18 %, H = 6·00 %.

A termék közelebbi jellemzésére még a p. nitrophenylhydrazont állítottam elő az alábbi módon: 1 g paeonolt feloldunk 20 cm³ 50 %-os ecetsavban és 1 g p. nitrophenylhydrazin ecetsavas (20 cm³ 50 %-os) oldatával elegyítjük. Rövid hevítés után a hidrazon kiválik és további tisztítás céljából alkoholból kristályosítjuk át. Vörös tűkben kristályosodik, amelyek 238—239 C°-on olvadnak.

4·011 mg anyag adott: 0·5121 cm³ N (736 mm 20 C°).

A C₁₅H₁₄O₄N₃ képlet alapján a számított érték: N = 13·95 %.

Kísérletileg talált érték: N = 14·00 %.

A desztillációs lombikban visszamaradó terméket éterrel kioldjuk, az oldatot vízmentes nátriumszulfáttal szárítjuk és az oldószert elpárologatjuk. A visszamaradó terméket agyagtányéron szárítjuk, azután benzol és ligroin elegyből kristályosítjuk át. A vegyületet további tisztítása céljából még egyszer benzolból kristályosítjuk át. A termék 138 C°-on olvad és összes tulajdonságaiban azonosnak bizonyult a Hoesch³ által ismertetett izopaeonollal. Vaskloriddal a vegyület nem adott színreakciót. Termelés 2·2 g.

¹ loc. cit.

² Ber. 16, 152.

³ Ber. 48, 1122 (1915).

3·210 mg anyag adott: 7·642 mg CO_2 -t és 1·762 mg H_2O -t.

A $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ képlet alapján a számított értékek: $\text{C} = 65·06 \%$, $\text{H} = 6·02 \%$.

Kísérletileg talált értékek: $\text{C} = 64·92 \%$, $\text{H} = 6·09 \%$,

Acetovernon.

A monomethylorcin orcinből állítottam elő dimethylszulfáttal *Heinrich* és *Nachtigal*¹ adatai szerint és a nyert terméket többszöri frakcionált lepárlás útján gondosan tisztítottam. Forrpont 256°C . Az acetylzármazék előállítására 10 g monomethylorcin 10 g acetyl-kloriddal a vízfürdön visszafolyóhűtőcsővel egy negyed óra hosszat hevítjük és a reakcióterméket vácuumban desztilláljuk miközben az acetylmonomethylorcin 11 mm nyomás alatt $138\text{--}140^\circ\text{C}$ -on desztillál át.

3·327 mg anyag adott: 8·124 mg CO_2 -t és 2·035 mg H_2O -t.

A $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ képlet alapján a számított értékek: $\text{C} = 66·66 \%$, $\text{H} = 6·7 \%$.

Kísérletileg talált értékek: $\text{C} = 66·57 \%$, $\text{H} = 6·76 \%$.

6 g acetylmonomethylorcin 30 g nitrobenzolban oldunk hűtés-közben 4 g porított vízmentes alumíniumkloridot adunk hozzá és 24 óra hosszat közönséges hőmérsékleten állni hagyjuk. Ezután a reakcióterméket jégre öntjük és a fentebb ismertetett módon különítjük el. A nyers terméket vízgőzzel desztilláljuk és így 3·1 g ketont nyerünk. Ligroinból kristályosítjuk át miáltal 79°C -on olvadó tűkben válik ki, amelyek összes tulajdonságaikban azonosnak bizonyultak az acetovernonnal.¹

3·135 mg anyag adott: 7·642 mg CO_2 -t és 1·850 mg H_2O -t.

A $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ képlet alapján a számított értékek: $\text{C} = 66·66 \%$, $\text{H} = 6·66 \%$.

Kísérletileg talált értékek: $\text{C} = 66·46 \%$, $\text{H} = 6·55 \%$.

2,5-Dioxy 3-methoxy 1-acetophenon.

A fentebbi vegyület előállításához szükséges 1,4-dioxy 2-methoxy-benzolt *Dakin*² adatai szerint állítjuk elő. 10 g vanillint $57·5\text{ cm}^3$ n. nátronlúgban oldunk és az oldatot 75 cm^3 3 %-os hidrogénperoxyddal elegyítjük. Félórai állás után az oldatot nátriumbikarbonáttal telítjük és többször éterrel kivonjuk. Az éteres oldatot tömény nátriumbiszulfitoldattal átrázzuk az esetleges változatlan vanillin eltávolítására. Az oldatot nátriumsulfáttal szárítjuk, az oldószert ledesztilláljuk és a visszamaradó olajat frakcionálva desztilláljuk. Termelés 4 g. Olv. pont $82\text{--}82^\circ\text{C}$ mint azt előzőleg *Dakin* ismertette.

A diacetylzármazék előállítására 10 g phenolt 20 g acetyl-kloriddal egy fél óra hosszat a vízfürdön hevítjük, ezután frakcionálva desztilláljuk, miközben a vegyület 11 mm nyomás alatt $175\text{--}176^\circ\text{C}$ -on desztillál át és mihamar megdermed. Ligroinból szintelen lapocskákban válik ki, amelyek $95\text{--}96^\circ\text{C}$ -on olvadnak.

3·858 mg anyag adott: 8·321 mg CO_2 -t és 1·908 mg H_2O -t.

¹ Ber. 36, 889.

² Am. chem. J. 42, 492; Will Ber. 21, 606.

A $C_{11}H_{12}O_5$ képlet alapján a számított értékek: $C = 58.92\%$, $H = 5.35\%$.

Kísérletileg talált értékek: $C = 58.81\%$, $H = 5.49\%$.

14 g diacetylmethoxyhydrochinont feloldunk 70 g nitrobenzolban hűtés közben 9 g porított alumíniumkloridot adunk hozzá és 24 óra hosszat állni hagyjuk. Az előbb ismertetett módon a reakcióterméket elkülönítjük miáltal 4.3 g ketont nyerünk melyet agyagtányéron szárítunk ki. A további tisztítás céljából a ketont többször meleg vízből kristályosítjuk át miközben csontszénnel színtelenítjük. Színtelen tűkben válik ki, melyek $165-166^\circ C$ -on olvadnak.

4.221 mg anyag adott: 9.195 mg CO_2 -t és 2.165 mg H_2O -t.

A $C_9H_{10}O_4$ képlet alapján a számított értékek: $C = 59.34\%$, $H = 5.49\%$.

Kísérletileg talált értékek: $C = 59.39\%$, $H = 5.69\%$.

A keton további jellemzésére a p. nitrophenylhydrazonját állítjuk elő. 1 g oxyketont 20 cm^3 50 %-os acetonban oldunk és 1 g p. nitrophenylhydrazin ecetsavas (20 cm^3 50 %-os) oldatával elegyítjük. Rövid hevítés után a hydrazon kiválik és további tisztítás céljából alkoholból kristályosítjuk át. Vörös tűkben válik ki, amelyek bomlás közben $255-256^\circ C$ -on olvadnak.

3.569 mg anyag adott: 0.4218 cm^3 nitrogént ($748\text{ mm } 18^\circ C$).

A $C_{15}H_{15}O_5N_3$ képlet alapján a számított érték: $N = 13.24\%$.

Kísérletileg talált érték: $N = 13.34\%$.

Az oxyketon szerkezetének megállapítására, a következő módon teljesen methylezzük:

1 g acetomonomethyloxyhydrochinont 30 cm^3 alkoholban oldunk és 5 cm^3 dimethylszulfátot adunk hozzá. A meleg oldathoz a hűtőn keresztül egyszerre 4.5 g nátriumhydroxyd 20 cm^3 vízben való oldatát öntjük. Miután az igen heves reakció megszűnt, a reakcióelegyet felforraljuk és az oldathoz még egyszer 5 cm^3 dimethylszulfátot meg a fentebbi mennyiségű nátronlúgot öntünk az oldathoz és egy negyed óra hosszat forraljuk. Az alkohol lepárlása után az oldatot éterrel kivonjuk és az éteres oldatot kétszer híg nátronlúggal átrázzuk. Az éteres oldatot nátriumszulfáttal szárítjuk és az oldószert ledesztilláljuk. A visszamaradó termék mihamar megdermed és ezután ligroinból átkristályosítjuk. Termelés 0.4 g. A vegyület $102-103^\circ C$ -on olvadt és összes tulajdonságaiban azonosnak bizonyult a *Tambor* és *Reigrodski*¹ által már előzőleg előállított acetotrimethyloxyhydrochinonnal. Ezen kísérlet által az oldallánc helyzete bizonyossággal megállapítást nyert.

3.787 mg anyag adott: 8.712 mg CO_2 -t és 2.317 mg H_2O -t.

A $C_{11}H_{14}O_4$ képlet alapján a számított értékek: $C = 62.85\%$, $H = 6.66\%$.

Kísérletileg talált értékek: $C = 62.71\%$, $H = 6.78\%$.

A lúgos oldat megsavanyításakor 0.4 g termék vált ki, amelyet meleg vízből kristályosítunk át, miközben csontszénnel színtelenítünk. A vegyület színtelen tűkben válik ki, amelyek $111-112^\circ C$ -on olvadnak és az alábbi analízis szerint a 3,4-dimethoxy 2-oxy 1-acetophenonnak bizonyult.

¹ Loc. cit.

A $C_{10}H_{12}O_4$ képlet alapján a számított értékek: $C = 61.22\%$, $H = 6.12\%$.

3.618 mg anyag adott: 2.050 mg H_2O -t és 8.131 mg CO_2 -t.

Kísérletileg talált értékek: $C = 61.27\%$, $H = 6.29\%$.

Az acetylgnajacolnál közönséges hőmérsékleten szintén észleltem acylgyök vándorlást, de ez esetben célszerűbb a reakciót jobb termelés miatt magasabb hőmérsékleten zinkklorid segítségével *Reichstein*¹ szerint végezni.

Végül még e metadioxybenzolsavat vizsgáltam és e célból a dioxsav még ismeretlen diacetylszármazékát állítottam elő.

30 g metadioxybenzolsavhoz 30 g ecetsavanhydridet adunk, egynéhány csepp tömény kénsavat csepegtetünk a reakcióelegyhez és egy óra hosszat a vízfürdőn hevítjük. Ezután a reakcióelegyet vízbe öntjük, leszűrjük és meleg vízből kristályosítjuk át miközben csontszénnel színtelenítünk. Színtelen tűkben válik ki, amelyek $156-157^\circ C$ -on olvadnak.

4.331 mg anyag adott: 8.831 mg CO_2 -t és 1.675 mg H_2O -t.

A $C_{11}H_{10}O_6$ képlet alapján a számított értékek: $C = 55.46\%$, $H = 4.2\%$.

Kísérletileg talált értékek: $C = 55.59\%$, $H = 4.29\%$.

Aluminiumkloridnak nitrobenzolos oldatához $70^\circ C$ -on lassacskán a diacetylmetadioxybenzolsavat hozzáadagoljuk és egynéhány óra hosszat e hőmérsékleten tartjuk. A reakciótermék feldolgozásánál a reakcióelegyből csak metadioxybenzolsavat tudtam elkülöníteni, amely jégecetből $228^\circ C$ -on olvadó tűkben kristályosodott.

Über die Wanderung der Acylgruppe bei den Polyoxyphenolen.

Die Untersuchung der Wanderung der Acylgruppe bei den Phenolen insbesondere durch die Arbeiten von Fries, Rosenmund und Auwers brachte grosse Fortschritte in der präparativen Darstellung der aromatischen Oxyketone, da durch diese Arbeiten eine grosse Anzahl von Oxyketonen leicht zugänglich wurden. Vor einiger Zeit veröffentlichte ich zwei Untersuchungen die sich mit der Wanderung der Acylgruppe bei den 1,3-Dimethylpyrogallol beschäftigten und als Fortsetzung dieser Arbeiten untersuchte ich auch die Wanderung der Acylgruppe bei anderen Polyoxyphenolen und gelangte so zu mehreren einfachen Darstellungen weisen von interessanten Oxyketonen. Zunächst untersuchte ich die Wanderung der Acylgruppe bei dem isomeren Acetyl 1,2-dimethylpyrogallol in nitrobenzolischer Lösung bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und konnte so die ausschliessliche Bildung des 3,4-Dimethoxygallacetophenons feststellen. Die Untersuchung der Umlagerung des Acetylmonomethylresorcins führte zur gleichzeitigen Isolierung des Wasserdampflichten Paeonols und des nicht flüchtigen Isopaeonols. Bei dem Acetylmonomethylresorcin konnte die ausschliessliche Bildung des Acetoevernons festgestellt werden. Durch Einwirkung von alkalischem Wasserstoffsuperoxyd auf Vanillin nach der Reaktion von Dakin entstehende Monomethyloxyhydrochinon liefert ein Diacetylderivat aus welchem bei der Umlagerung nur ein Keton das Aceto3-methyloxyhydrochinon entsteht. Das der Verbindung die obige Konstitutionsformel zukommt konnte mit Sicherheit dadurch bewiesen werden dass diese Verbindung bei der vollständigen Methylierung in das Acetotrimethyloxyhydrochinon von Tambor und Reigrodski überging. Beim Acetylgnajacol trat Wanderung der Acylgruppe ein jedoch ist in diesem Falle zweckmässiger die Umlagerung mittelst Zinkchlorid nach F. Reichstein bei erhöhter Temperatur zu bewerkstelligen da die Ausbeute an Oxyketon viel besser ist. Schliesslich untersuchte ich noch das Verhalten der Diacetyl 3,5-dioxyben-

¹ Loc. cit.

zolsaure bei 70 C⁰ unter dem obigen Versuchsbedingungen und konnte keine Wanderung der Acylgruppe in den Kern beobachten. (Erschienen im Journ. für prakt. Chemie 136, 205 [1933].)

von F. Mauthner.

Iónreakciók kémiai kinetikája, V.

A neutrális sóhatás törvényszerűségei tömény sóoldatokban.

Kiss Árpád-tól.

1. Bevezetés.

Egy korábbi dolgozatomban¹ a Brönsted-féle elmélettel kapcsolatban iónreakciók sebességi állandójának a tényezőiről volt szó, úgy híg vizes, mint tömény sóoldatokban. A következőkben a neutrális sóhatásnak tömény sóoldatokban megnyilvánuló törvényszerűségeit ismertetem. Rövidség kedvéért az előző dolgozatok² anyagát ismerteknek tételezem fel.

2. A neutrális sóhatás Grube-Schmid-féle törvénye.

Grube és Schmid³ azt találták, hogy minden addig megvizsgált esetben a semleges molekulák közötti és iónok által katalizált úgynevezett nulla típusú reakcióknál⁴ a sebességi állandónak a logaritmusa körülbelül 1 norm. sókoncentrációtól kezdődőleg a neutrális só koncentrációjával arányosan változik:

$$\log k = A + Bc$$

ahol A és B a reakciótól és a neutrális sótól függő állandók, míg c a reakcióelegyhez adott neutrális só koncentrációja. Hasonló módon változik az említett szerzők szerint egyes iónok aktivitásának a logaritmusa a neutrális só koncentrációjával. Föltehető, hogy tömény sóoldatokban tiszta iónreakcióknál is ugyanez az összefüggés áll fenn. Miután e tekintetben nem voltak irodalmi adatok, munkatársaimmal megkezdtük a kérdés kísérleti felderítését. A vizsgálatok azóta annyira előrehaladtak, hogy helyénvaló azok összefoglaló ismertetése.

Mindenekelőtt olyan iónreakciókat kerestünk ki, amelyek az előző kutatók vizsgálatai szerint híg vizes oldatban minden zavaró hatástól menten bimolekulásan mennek végbe. Ezután azt kellett eldöntenünk, hogy a reakcióelegyhez adott neutrális sók nem változtatják-e meg a reakció mechanizmusát. E célból megvizsgáltuk, hogy ugyanaz az egyenlet adja-e vissza a reakció sebességét tömény sóoldatban, mint híg vizes oldatban.⁵ Azt a neutrális sót, amelynél eltérést észleltünk, nem használhattuk. Azonban ez az eljárás mód nem minden tekintet-

¹ Magy. Chem. Foly. **37**, 17, 1931.

² Magy. Chem. Foly. **35**, 140, 1929; **37**, 17, 1931.

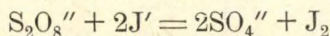
³ G. Grube és G. Schmid: Zeitschr. physik. Chem. 119, 19, 1926.

⁴ A kémiai reakcióknak Brönsted-féle osztályozását lásd Magy. Chem. Foly. **35**, 140, 1929.

⁵ Rövidség kedvéért az idevonatkozó kísérletek eredményeit részletesen nem ismertetem. Az ez iránt érdeklődők az idézett helyeken találják meg a vizsgálatok eredményeinek behatóbb tárgyalását.

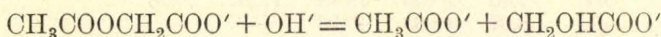
ben kielégítő, amennyiben a neutrális sók olyan zavaró hatásokat is előidézhettek, amit az állandók menete nem árul el. A reakciósebességi állandó logaritmusa és a sókoncentráció közötti összefüggést eddig hat ionreakciónál vizsgáltuk meg a következő eredménnyel:

A perszulfát- és jódion reakciójánál⁶

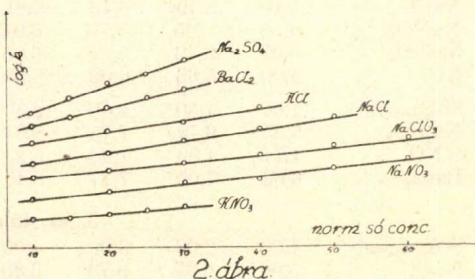
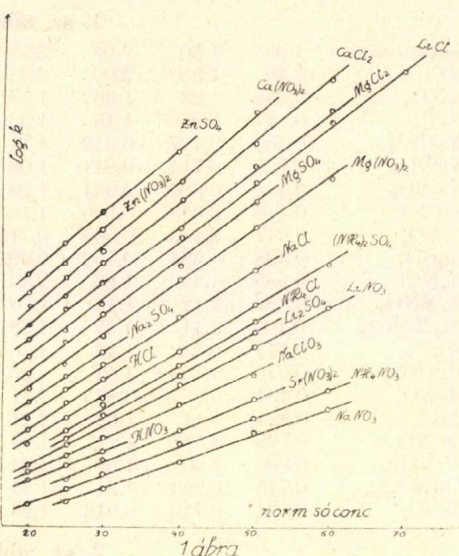


a kísérleti adatok összefoglalását az 1. sz. táblázat tartalmazza. Ha a $\log k$ értékeket ordinátának, míg a hozzátartozó norm. sókoncentrációt abszcisszának vesszük fel (lásd az 1. sz. rajzot), úgy mind a 20 megvizsgált sónál kb. 2 norm. sókoncentrációtól kezdődőleg a $\log k$ lineárisan változik a reakcióelegyhez adott neutrális só koncentrációjával.⁷ Az egyenesek hajszálszöge (a B állandók értéke) meglehetősen eltérő az egyes neutrális sóknál. E kérdéssel ez alkalommal nem akarok behatóbban foglalkozni.

A hidroxil- és acetilglükolsav reakciójánál⁸



litium, kalcium és magnézium sókat nem használhattunk, mivel ezek töményebb oldatban a litium-, kalcium-, ill. magnéziumhidroxidot részben kissozzák. Ezzel az egyik hatóanyagnak (a hidroxilionoknak) a koncentrációját csökkentik. Miután ezt a hatást itt nem részletezhető okokból nem tudjuk kiszámítani, hibás k -értékeket kapunk. Ezek pedig nem használhatók a szóbanforgó törvényszerűség érvényességének az ellenőrzésénél. A kísérleti adatokat a 2. sz. táblázat tartalmazza. Ezeket az adatokat említett módon felrajzolva (lásd a 2. sz. rajzot) már 1 norm. sókoncentrációtól kezdődőleg $\log k$ lineárisan változik a sókoncentrációval.



⁶ Kiss Á. és Bossányi I.: Zeitschr. physik. Chem. 160, 290, 1932.

⁷ Hogy az egyenesek kölcsönös metszését elkerüljük, a kísérleti adatok egy része az ordináta tengely mentén el van tolva. Ugyanez a megjegyzés vonatkozik a többi rajzokra is.

⁸ A kísérleti vizsgálatokat kérésre Kukay R. végezte el. Az eredmények részletesebb ismertetése a Zeitschr. physik. Chem.-ban fog megjelenni.

1. sz. táblázat.

Sókoncentr.	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00
KCl	1,10	1,55	2,02	2,61	3,24	—	—	—	—
KNO ₃	0,898	1,23	1,36	1,55	1,74	—	—	—	—
NaCl	0,617	0,876	1,15	1,53	1,90	2,92	4,61	—	—
NaClO ₃	0,555	0,727	0,912	1,11	1,29	1,74	2,28	—	—
NaNO ₃	0,525	0,714	0,844	1,08	1,19	1,52	2,04	2,51	—
Na ₂ SO ₃	0,522	0,680	0,934	1,20	1,49	—	—	—	—
LiCl	0,478	0,645	0,940	1,16	1,49	2,98	4,59	9,23	12,6
LiNO ₃	0,347	0,446	0,569	0,712	0,915	1,24	1,70	2,49	—
Li ₂ SO ₄	0,428	0,584	0,752	0,991	1,27	1,81	3,45	—	—
H ₄ NCl	0,985	1,44	1,83	2,42	3,08	4,50	6,56	—	—
H ₄ NNO ₃	0,892	1,12	1,45	1,70	1,95	2,62	3,28	4,05	—
(H ₃ N) ₂ SO ₄	0,760	1,11	1,37	1,79	2,15	3,26	5,09	7,18	—
MgCl ₂	0,647	0,939	1,22	1,76	2,22	3,73	7,77	11,1	—
Mg(NO ₃) ₂	0,570	0,703	1,01	1,23	1,61	2,73	4,43	6,79	—
MgSO ₄	0,494	0,677	0,835	1,11	1,47	2,21	4,08	—	—
CaCl ₂	0,824	1,14	1,62	2,11	3,07	5,27	8,62	15,6	25,0
Ca(NO ₃) ₂	0,725	0,962	1,21	1,52	1,86	2,86	3,84	7,00	—
Sr(NO ₃) ₂	0,800	1,03	1,30	1,64	2,04	2,75	3,71	—	—
Zn(NO ₃) ₂	0,715	0,993	1,31	1,71	2,32	—	—	—	—
ZnSO ₄	0,534	0,710	0,913	1,23	1,61	2,82	—	—	—

2. sz. táblázat.

Sókoncentr.	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00
NaCl	5,10	5,79	6,13	6,81	7,53	—
NaNO ₃	4,95	5,35	5,78	6,04	6,63	7,05
NaClO ₃	5,07	5,43	5,88	6,06	6,56	7,24
KCl	5,00	5,63	6,02	6,84	—	—
Sókoncentr.	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00	
Na ₂ SO ₃	5,93	6,72	7,75	8,34	9,54	
KNO ₃	4,74	4,89	4,98	5,23	5,31	
BaCl ₂	6,62	7,05	7,77	8,45	9,17	

3. sz. táblázat.

Sókoncentr.	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00
NaCl	5,06	6,97	9,73	13,80	19,38	—
NaNO ₃	5,17	6,56	8,65	11,82	15,25	19,46
NaClO ₃	5,47	7,40	10,00	13,19	17,26	23,26
KCl	5,47	8,57	12,63	19,96	—	—
Sókoncentr.	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00	
Na ₂ SO ₄	5,10	6,57	7,94	10,23	12,40	
KNO ₃	5,20	6,32	7,38	8,83	10,24	
BaCl ₂	18,33	24,68	32,24	40,50	53,06	

4. sz. táblázat.

Sókoncentr.	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00
NaNN ₃	0,278	0,335	0,408	0,446	0,448	0,453
Na ₂ SO ₄	0,281	0,361	0,451	0,576	—	—
KNO ₃	0,304	0,386	0,508	—	—	—
LiNO ₃	0,204	0,268	0,303	—	—	—

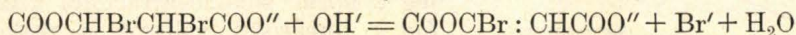
5. sz. táblázat.

Sókoncentr.	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00
Na ₂ SO ₄	1,23	1,64	2,15	—	—	—	—
MgSO ₄	1,35	1,58	1,85	2,06	—	—	—
NaNO ₃	1,19	1,42	1,62	1,79	1,94	1,95	2,01
H ₄ NNO ₃	1,33	1,43	1,57	1,66	1,75	1,86	1,97
KNO ₃	1,16	1,44	1,71	—	—	—	—
Ca(NO ₃) ₂	1,11	1,13	1,10	1,08	1,12	1,00	—
Mg(NO ₃) ₂	1,12	1,10	1,06	1,01	0,87	—	—

6. sz. táblázat.

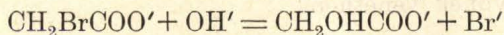
Sókoncentr.	1,00	2,00	3,00	4,00	4,00	6,00	7,00
KNO ₃	0,0347	0,0443	0,0560	—	—	—	—
NaCl	0,0354	0,0487	0,0622	0,0752	0,0906	—	—
NaNO ₃	0,0333	0,0376	0,0423	0,0490	0,0543	0,0615	0,0691
Na ₂ SO ₄	0,0385	0,0545	0,0761	0,111	—	—	—
MgCl ₂	0,0372	0,0469	0,0562	0,0599	0,0622	0,0610	—
Mg(NO ₃) ₂	0,0307	0,0397	0,0467	0,0525	0,0551	—	—
MgSO ₄	0,0345	0,0500	0,0664	0,0901	0,123	—	—
CaCl ₂	0,0395	0,0495	0,0562	0,0590	0,0618	0,0620	0,0524
Ca(NO ₃) ₂	0,0357	0,0441	0,0500	0,0556	0,0583	0,0509	0,0614

A hidroxil- és dibrómborostyánkősavion reakciójára⁹

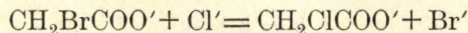


is az előző reakciónál elmondottak érvényesek. A kísérleti adatokat a 3. sz. táblázatban állítottam össze. Grafikus ábrázolás esetén (lásd a 3. sz. rajzot) az előző reakciónál észlelt összefüggés adódik.

A hidroxil- és monobrómacetátion reakciójánál¹⁰

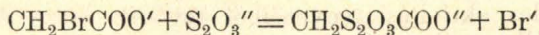


szintén esznek a lítium-, kalcium- és magnéziumsók. Ezenkívül a kloridok sem használhatók a következő mellékreakció

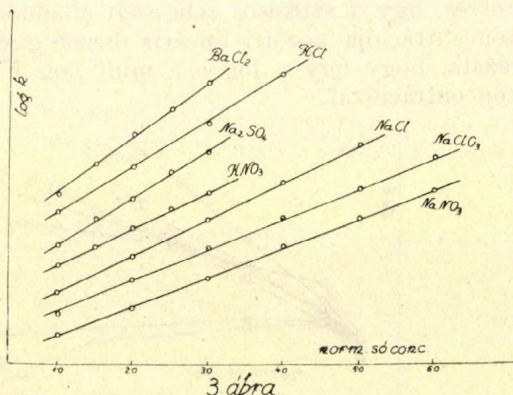


miatt. Így az aránylag kevés sóval végzett kísérletek eredményeit a 4. sz. táblázat tartalmazza. Ha ezeket az adatokat grafikusán ábrázoljuk (lásd a 4. sz. rajzot), úgy KNO₃- és Na₂SO₄-nál lineáris összefüggést kapunk, míg LiNO₃- és NaNO₃-nál hajlása van a vonalaknak.

A monobrómacetát- és tioszulfátion reakciójánál¹¹



kloridok az előző reakciónál említett okokból nem használhatók. A kísérleti adatokat az 5. sz. táblázat tartalmazza. Ha ezeket az adatokat említett módon felrajzoljuk (lásd az 5. sz. rajzot), úgy Na₂SO₄, MgSO₄ és H₄NNO₃ esetén 1 norm. sókoncentrációtól kezdődőleg lineáris az összefüggés. Ca(NO₃)₂ és Mg(NO₃)₂-nál kb. 2 norm. sókoncentrációnál maximuma van a görbének. KNO₃ és NaNO₃-nál pedig gyenge hajlása van a vonalaknak.

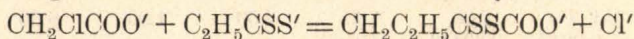


⁹ A kísérleti részt illetőleg lásd az előző reakciónál elmondottakat.

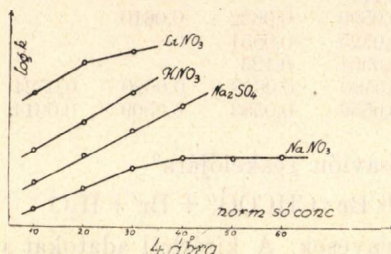
¹⁰ A kísérleteket bölcsészdoktori dolgozatával kapcsolatban Hézer B. végezte el, azok kiegészítését és ellenőrzését pedig Bossányi I. vállalta el. Az eredmények részletesebb ismertetése a Zeitschr. anorg. allg. Chem.-ban fog megjelenni.

¹¹ Kiss Á. és Vass P.: Zeitschr. anorg. allg. Chem. 209, 236, 1932.

A xantogenát és monokloracetátion reakciójánál¹²



a 6. sz. táblázat tartalmazza a kísérleti adatokat. Amint a 6. sz. rajzból látható, KNO_3 , NaNO_3 , Na_2SO_4 , MgSO_4 -nál 1 norm. sókoncentrációtól kezdődőleg lineáris az összefüggés. CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -nál az abszcissa tengely felé hajlanak a görbék.



ciónál csak egyes sóknál volt meg a lineáris összefüggés. Ha az eltérések okait magyarázni lehetne, úgy a Grube-Schmid-féle törvényt általános érvényűnek vehetnénk.

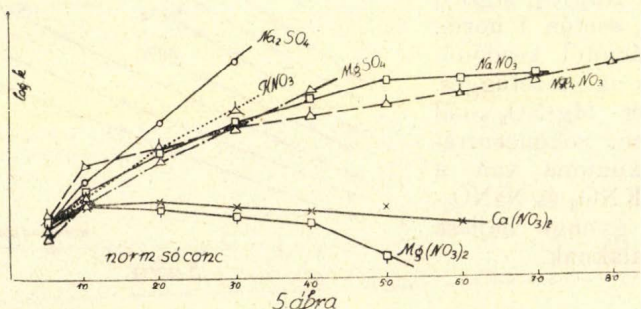
3. A neutrális sóhatás törvényszerűségei tömény sóoldatokban.

A sebességi állandónak a Brönsted-féle¹³ felbontását:

$$k = h_r h_m F$$

véve alapul, a szokásos sebességi állandó k mindenféle közegben a kinetikai sóhatás F és a közeghatás h_m tényezőit tartalmazza. A reakciót jellemző állandót h_r , miután az Brönsted elgondolása szerint ugyanannál a reakciónál különböző közegben is ugyanaz marad, tárgyalásaink során figyelmen kívül hagyhatjuk. F a ható anyagok és a kritikus komplex aktivítási tényezőiből tevődik össze és a reakciók jellemzésére felhasználható.¹⁴

Ha a sebességi állandónak a fenti tényezőkre való bontása helyes, úgy a szokásos sebességi állandó logaritmus és a neutrális só koncentrációja közötti lineáris összefüggésnek csak az lehet a magyarázata, hogy úgy a $\log h_m$, mint $\log F$ lineárisan változnak a sókoncentrációval.



¹² A kísérleteket Bossányi I. végezte el. Az eredmények részletesebb ismertetése a Zeitschr. anorg. allg. Chem.-ban fog megjelenni.

¹³ J. N. Brönsted: Zeitschr. physik. Chem. 115, 337, 1925.

¹⁴ Kiss Á.: Magy. Chem. Foly. 35, 140, 1929.

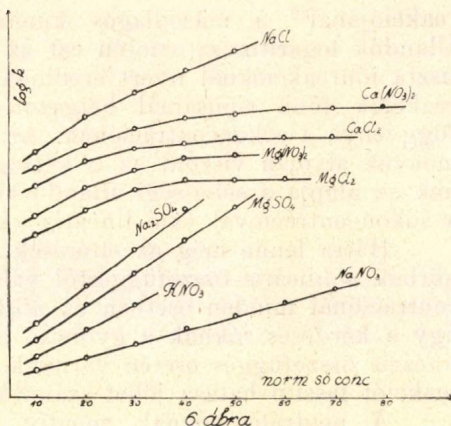
Ennek a feltevésnek a helyességét minden kétséget kizárólag beigazolni nem tudjuk, mivel h_m és F csak híg vizes oldatokban választhatók el egymástól.¹⁵ Ha azonban igazolni sikerülne, hogy az F -tényező vagy legalább is az ahhoz hasonló felépítésű kifejezések logaritmusai a sókoncentrációval lineárisan változik, feltevésünket nagyon valószínűvé tehetnénk. Ennek felderítése céljából tekintsük át ez irányú vizsgálataink eredményeit.

Öldékonyság meghatározások azt eredményezték, hogy a következő semleges molekulák, illetőleg gyenge elektrolitok: J_2 , NO_2 , C_2H_2 , CO_2 , H_2S , CH_3COOH aktivitási koefficiensének a logaritmusai bizonyos sókoncentrációtól kezdve lineárisan változik a sókoncentrációval.¹⁶ Elektromotoros erőmérések viszont azt mutatták,¹⁷ hogy az acetát-, formiát- és hidrogénion aktivitási tényezőjének a logaritmusai többnyire már 1 norm. sókoncentrációtól kezdve lineárisan változik a neutrális só koncentrációjával.

Ha ezek alapján bebizonyítottuk, hogy semleges molekulák és ionok aktivitási tényezőjének logaritmusai lineárisan változik a sókoncentrációval, az esetben ellenőrizhető az F -tényező viselkedése is. Az említett semleges molekulák és ionok aktivitási tényezőiből alkothatunk ugyanis olyan hányadosokat, amelyek ugyanolyan felépítésűek, mint a különböző típusú reakciók F tényezői. Ezt a rendelkezésünkre álló adatok alapján lehetőleg mennél többféle kombinációban ki is próbáltuk és a fenti feltevésünket igazolva láttuk.¹⁸

Miután kiderült, hogy a különböző típusú reakciók F -tényezőjével azonos felépítésű kifejezések logaritmusai a sókoncentrációval lineárisan változik, úgy csak annak az igazolása van hátra, hogy $\log h_m F$ sorozat is lineárisan változik a sókoncentrációval. Ekkor kétségtelen, hogy úgy $\log h_m$, mint F külön-külön is lineárisan változik a sókoncentrációval. Ennek igazolása céljából a következő kísérleteink eredményeire hivatkozom.

Az ecetsavanhidridnek a hidrolízisének, amikor a hidrogén és hidroxil ionok katalízisét elkerülhettük, vagyis egy tisztán semleges molekulák között végbemenő reakciónál a legtöbb neutrális sónál $\log k$ lineárisan változott a sókoncentrációval.¹⁹ A formiatió és jó



¹⁵ Amíg a Debye-Hückel féle egyenlet az F -tényező értékének a kiszámítására alkalmas.

¹⁶ Kiss Á. és Urmánczy A.: Zeitschr. anorg. allg. Chem. 202, 172, 1931. Lásd ugyanott az irodalmi adatokat.

¹⁷ A méréseket kérésre Urmánczy A. végezte el. Kísérletei eredményeiről a Magy. Chem. Foly. fog beszámolni.

¹⁸ Miután csak kevés neutrális molekulánál és ionnál ismerjük az aktivitási tényezők értékeit tömény sóoldatokban és mivel a többértékű ionokra vonatkozólag nincsenek adataink, az ellenőrzés nem lehet teljes.

¹⁹ Kiss Á. és Kocsis J. E.: Acta Chim. Min. Phys. Univ. Segediensis, 3, 50, 1933.

reakciójánál²⁰ a másodlagos kinetikai sóhatástól mentes sebességi állandók logaritmusai szintén ezt az összefüggést mutatja. Miután a tiszta iónreakcióknál nyert eredményekről már beszámoltunk, úgy a reakciók főbb típusainál beigazolódott az, hogy $\log h_m F$ lineáris függvénye a sókoncentrációnak. Az F tényezőre vonatkozó fenti eredmények alapján viszont az is kétségtelen, hogy ennek az összefüggésnek az alapja a sebességi állandó két tényezője ($h_m F$) logaritmusának a sókoncentrációval való lineáris változása.

Hátra lenne még az eltérések okainak a felderítése. Miután a görbék a lineáris összefüggéstől való eltérés esetén nagyobb sókoncentrációnál minden esetben az abszcissa tengely felé hajlanak el, úgy a kérdéses sóknak a gyorsító hatása kisebb, mint amekkorát a lineáris összefüggés esetén várnánk. Így a neutrális sóknak csak a reakciót lassító hatása jöhet számításba.

A neutrális sóknak negatív fizikai katalízisét²¹ a közeghatás tényezőjével is figyelembe vehetjük. Miután ez a lineáris összefüggésen nem változtatna, az eltérés okainak a keresésénél ez a hatás esik. A negatív kémiai katalízis nehezen képzelhető el, úgy ennél sokkal valószínűbb annak a feltételezése, hogy a hatóanyagok valamelyike a neutrális sóval kevéssé reakcióképes komplexet alkot. Ezeknek a komplexeknek a kimutatása, mivel a neutrális sók a hatóanyagokhoz képest igen nagy feleslegben vannak jelen, meglehetősen körülményes. Ez irányban éppen most folynak a kísérletek. Tehát a szóbanforgó sók az úgynevezett másodlagos kinetikai sóhatás révén változtatnák meg a reakciósebességi állandó értékét. A sebességi állandó helyes értékének kiszámításához ismernünk kellene a kevéssé reakcióképes komplexek koncentrációját. Amíg ezek az adatok nem állnak a rendelkezésünkre, helyesebb, ha ezeket az értékeket nem vesszük figyelembe a Grube-Schmid-féle törvény kísérleti ellenőrzésénél.

Az elmondottak alapján az első ízben Grube és Schmid által észlelt törvényszerűség az oldatokban végbemenő kémiai reakciók mindenik típusára kiterjeszthető. Sőt tovább menve a neutrális sóhatás nagyon változatos jelenségeire is jól alkalmazható. Miután vannak esetek, amelyekre egyelőre nem érvényes, az eddigi és meglehetősen hézagos kísérleti adatok alapján kissé korai lenne annak egyetemes érvényéről beszélni. Korlátolt érvényessége is meglehetősen nagyjelentőségű eredmény, miután úgyis híjján vagyunk egy olyan tapasztalati tételnek, amely tömény sóoldatok vizsgálatánál irányítóul szolgálhatna.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, dass so bei den Reaktionen von Nulltypus (Reaktionen rein zwischen neutralen Molekülen, oder gemischt zwischen neutralen Molekülen und Ionen) der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante von gewissen Salzkonzentrationen an sich linear mit der Salzkonzentration ändert.

An Hand eines Versuchsmaterials werden die Ursachen dieses linearen Zusammenhanges besprochen.

A. v. Kiss.

Szeged, 1933 október hó. Ferenc József Tudományegyetem 2. sz. Vegytani Intézete.

²⁰ Kiss Á. és Urmánczy A.: Zeitschr. anorg. allg. Chem. 213, 353, 1933.

²¹ A jelenség magyarázatát lásd Kiss Á.: Magy. Chem. Foly. 37, 17, 1931.

A hangyasav és az ecetsav disszociációs állandója tömény sóoldatokban.¹

Urmánczy Antal-tól.

Érk. 1933. X. 27.

1. Bevezetés.

Valamely gyenge sav disszociációs egyensúlya a tömeghatás törvénye alapján a

$$H_a = a_H \cdot a_A / a_{HA} \dots \dots \dots 1.$$

egyenlettel írható le, hol a_H , a_A , ill. a_{HA} a hidrogénion, a sav-anion, ill. a disszociálatlan savmolekulák aktivitását, K_a a sav disszociációs állandóját jelöli. Az aktivitás a koncentráció (c) és az aktivitási tényező (f) szorzatával lévén egyenlő:

$$K_a = (c_H \cdot c_A / c_{HA}) \cdot (f_H \cdot f_A / f_{HA}) = K_c \cdot f_H \cdot f_A / f_{HA} \dots 2.$$

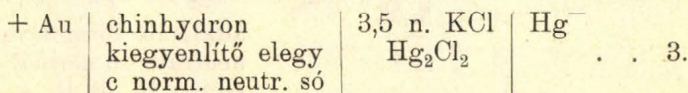
Utóbbi egyenletben K_c koncentrációs-disszociáció-állandót jelöl.

Az egyensúlyban szereplő komponensek aktivitási tényezője végtelen híg tiszta vizes közegben az egységgel egyenlő, azaz

$$\lim_{c=0} K_c = K_a$$

A sav töményebb oldataiban, valamint neutrális sók vagy nem-elektrolytek jelenléte esetén K_c értéke erősen eltérő lehet, míg K_a értéke adott hőmérsékleten a koncentrációtól és a jelenlevő idegen oldott anyagoktól független állandó.

Méréseket végeztem annak eldöntésére, mi módon változik K_c értéke a hangyasav és ecetsav esetében neutrális sók hatására. 0.01 n. ecetsav + 0.01 n. Na-acetát, ill. 0.005 n. hangyasav + 0.005 n. Na-formiát összetételű kiegyenlítőelegyek hidrogénionaktivitását határoztam meg, potenciométeres úton számos neutrális só különböző töménységű oldatában 25 ± 0.02 C° hőmérsékleten, a



összeállítású elemek elektromótoros erejének mérésével. Valamennyi mérésnél telítetlen chinhydron-elektrodot alkalmaztam. A kalomelektrod potenciálja 1.0 normál hidrogénionaktivitású telítetlen chinhydron-elektrodra vonatkoztatva $E_{o, ch} = -0.4505$ Volt. Utóbbi érték meghatározásánál követett eljárásra vonatkozólag előbbi dolgozatomra utalok,² melyben a chinhydron-elektrod sóhibájára és a hidrogénion aktivitásának a szabályos sók töménységével való változására vonatkozó vizsgálataimról számoltam be. Ugyanazon dolgozatban a kísérleti berendezés és eljárás, valamint a számításmenet is megtalálható. Táblázataimban ugyanazokat a jelöléseket alkalmazom. A potenciál-értékeket a táblázatokban mV-okban adtam meg.

¹ Készült a M. Kir. Ferenc József Tudományegyetem II. sz. Vegytani Intézetében (Szeged). Igazgató: Dr. Kiss Árpád egyet. nyilv. r. tanár.

² Urmánczy Antal: Magyar Chemiai Folyóirat. 1933. évf. 125. lap.

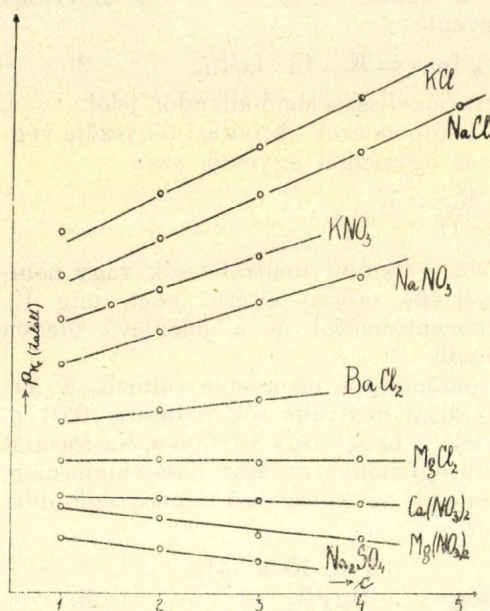
A hidrogénionaktivitás értékét a kérdéses sóoldathoz tartozó aktivitási tényezővel (f_H) osztva, a hidrogénionkoncentrációhoz (c_H) jutunk. Ennek ismeretével a

$$K_c = c_H \cdot (m + c_H) / (m - c_H) \quad . \quad . \quad . \quad 4.$$

egyenlet alapján K_c kiszámítható. m a disszociáltságban sav összkoncentrációját jelenti. (Ecetsav-acetát elegyeknél $m = 0.01$, hangyasav-formiát elegyeknél $m = 0.005$).³

2. A hangyasav disszociációs állandójának változása a sókoncentrációval.

A hangyasavra vonatkozó mérések adatait az 1–11. táblázatokban tüntettem fel. K_a értéke 18 C° hőmérsékleten 0.000179,⁴ mely



1. ábra.

koncentrációjától független állandók, melyek értékét az egyes táblázatok fejlécén tüntettem fel. A p_{K_c} és c értékek közti összefüggést

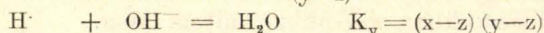
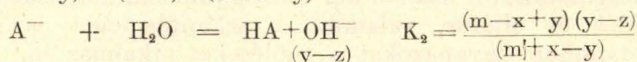
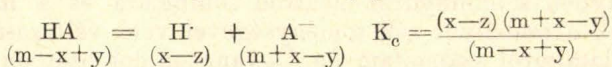
érték, tekintve a disszociációs állandó csekély hőmérsékleti együtthatóját, 25 C°-on is helyesen fogadható el. K_c értéke méréseim szerint utóbbinak legalább kétszeresére emelkedik már 0.5 n. neutrális só jelenlétében. Magasabb sókoncentrációnál azután ismét csökken. A $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, K_2SO_4 , valamint Na_2SO_4 oldatokban K_c értéke folytonosan növekszik a neutrális só koncentrációjával. A disszociációs állandónak változása a K_2SO_4 és CaCl_2 kivételével valamennyi alkalmazott neutrális sónál leírható egy

$$-\log K_c = p_{K_c} = R_1 \cdot c + R_2 \quad 5.$$

általános formulával, hol c a neutrális só normál koncentrációja, R_1 és R_2 a só anyagi minőségével változó, de a só

³ A 4. alatti egyenlethez a következő megfontolások alapján jutunk:

⁴ Erik Larsson und Birger Adell: Z. phys. Chem. 156 (1931) 381.



$$K_2 = K_v / K_c; \quad K_v / (y-z) = (x-z) = K_c \cdot (m-x+y) / (m+x-y);$$

$K_c = (x-z)(m+x-y) / (m-x+y)$. Mivel közelítőleg $(x-z) = (x-y) = c_H$, behelyettesítve: $K_c = c_H \cdot (m+c_H) / (m-c_H)$.

az 1. ábra szemlélteti. A lineáris összefüggés a vizsgált neutrális sók nagyobb részénél fennáll, ha $c > 1$.

Az idézett előbbi dolgozatomban a p_{fH} értékekre nézve is közöltem az interpolációs formulákat, melyek alakja az 5. alattival azonos.

$$p_{f_H} = H - F.c \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 6.$$

hol H és F a neutrális só anyagi minőségétől függő, c értékétől független állandók (ha $c > 1$).

A 2. egyenletből:

$$p_{K_a} - p_{K_c} - p_{f_H} = P(f_A/t_{HA}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 7.$$

Az utóbbi három egyenlet alapján:

$$p_{(f_A/f_{HA})} = (F - R_1) \cdot c - (R_2 + H - p_{K_a}) \quad . \quad . \quad . \quad 8.$$

azaz a f_A/f_{HA} viszony logaritmus a is lineáris függvénye a sókoncentrációnak $c=1$ alsó határig.

A 7. egyenlet alapján számított f_A/f_{HA} értékeket tüntettem fel a táblázatok utolsó rovatában.

3. Az ecetsav disszociációs állandójának változása a sókoncentrációval.

A 12—23. sz. táblázatokban az ecetsavra vonatkozó vizsgálataim adatait foglaltam össze. Larsson és Birger szerint⁵ az ecetsav disszociációs állandója végtelen híg oldatban (18 C°-on): $K_a = 0.000173$. Neutrális sók hatására K_e értéke kezdetben emelkedik, majd a sókoncentráció további növelésével csökken. Kivételt képez a K_2SO_4 és a $MgSO_4$, melyek oldataiban K_e értéke folytonosan emelkedik a sókoncentrációval.

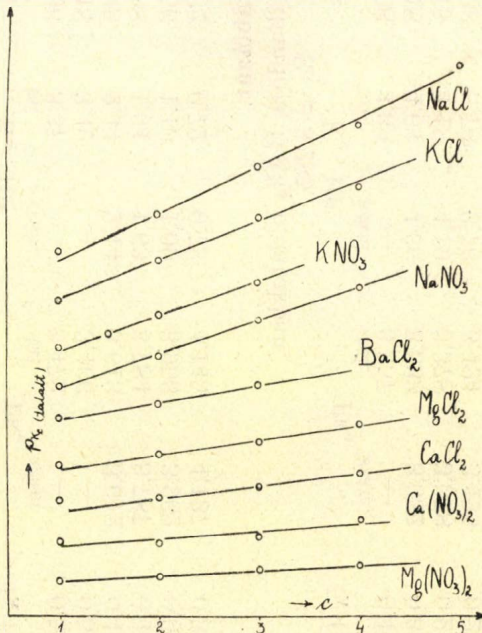
The graph illustrates the change in the dissociation constant K_e as the concentration of different salts increases. The NaCl line shows a steady increase in K_e with concentration. The KCl line also shows an increase, but at a lower rate than NaCl. The KNO₃ line shows a decrease in K_e as concentration increases.

Az 5. egyenlet érvényes-
sége az ecetsavra nézve is
fennáll, ha $c > 1$.

$$p_{K_c} = R'_1 \cdot c + R'_2 \quad . \quad 9.$$

A K-, Na- és Mg-szulfát adatokra ez egyenlet nem alkalmazható, de a kloridok és nitrátok hatása azzal jól leírható. A p_{K_c} és c értékek közti összefüggést a 2. ábra szemlélteti.

A 7. egyenlet alapján az acetátió és az ecetsav



2. ábra.

⁵ Erik Larsson und Birger Adell; Z. phys. Chem. 156 (1931) 373.

1. sz. táblázat.

A hangyasav disszociációs állandója KCl oldatokban.

c	E	E_s	E_D	$E_{\text{kor.}}$	pH	$R_1 = 0,195, \quad R_2 = 3,294.$ $K_c \cdot 10^4$		pK_c		f_A/f_{HA}
						tal.	szám.	tal.	szám.	
0,5	+235,5	-1,0	+0,4	+236,9	3,611	3,31	—	3,480	—	0,652
1,0	234,2	2,0	0,3	236,5	3,618	2,92	—	3,535	—	0,667
2,0	231,1	4,0	0,2	235,3	3,638	2,05	2,07	3,687	3,684	0,714
3,0	227,0	6,0	0,1	233,1	3,675	1,33	1,32	3,877	3,879	0,811
4,0	222,4	8,0	0,0	230,4	3,721	0,85	0,84	4,073	4,074	0,916

2. sz. táblázat.

A hangyasav disszociációs állandója NaCl oldatokban.

c	E	E_s	E_D	$E_{\text{kor.}}$	pH	$R_1 = 0,175, \quad R_2 = 3,262.$ $K_c \cdot 10^4$		pK_c		f_A/f_{HA}
						tal.	szám.	tal.	szám.	
0,5	+239,5	-1,1	-1,0	+239,6	3,566	3,37	—	3,472	—	0,583
1,0	242,1	2,2	1,9	242,4	2,518	3,42	—	3,466	—	0,524
2,0	244,6	5,1	3,0	246,7	3,445	2,44	2,44	3,613	3,612	0,455
3,0	245,6	7,7	3,8	249,5	3,398	1,64	1,63	3,784	3,787	0,424
4,0	246,2	10,4	4,6	252,0	3,356	1,10	1,09	3,956	3,962	0,394
5,0	245,4	13,3	5,3	253,4	3,332	0,72	0,73	4,145	4,137	0,367

3. sz. táblázat.

A hangyasav disszociációs állandója BaCl₂ oldatokban.

c	E	E_s	E_D	$E_{\text{kor.}}$	pH	$R_1 = 0,0466, \quad R_2 = 3,285.$ $K_c \cdot 10^4$		pK_c		f_A/f_{HA}
						tal.	szám.	tal.	szám.	
0,5	+244,1	-0,9	-2,0	+243,0	3,508	4,39	—	3,357	—	0,497
1,0	249,7	2,1	3,5	248,3	3,418	4,64	4,66	3,333	3,332	0,396
2,0	257,4	4,9	5,5	256,8	3,275	4,19	4,19	3,378	3,378	0,291
3,0	264,2	7,8	6,8	365,2	3,133	3,76	3,76	3,424	3,425	0,214

4. sz. táblázat.

A hangyasav disszociációs állandója CaCl_2 oldatokban.

c	E	E_s	E_D	$E_{\text{kor.}}$	pH	$K_c \cdot 10^4$ tal.	pK_c tal.	f_A/f_{HA}
0,5	+247,5	-0,7	-2,2	+246,0	3,457	4,99	3,302	0,432
1,0	253,8	1,6	3,7	251,7	3,361	5,33	3,273	0,336
2,0	265,1	3,9	5,8	263,2	3,167	5,19	3,285	0,221
3,0	275,5	6,7	7,4	274,8	2,970	4,90	3,310	0,555
4,0	286,3	10,1	8,6	284,8	2,801	3,92	3,406	0,993

5. sz. táblázat.

A hangyasav disszociációs állandója MgCl_2 oldatokban.

c	E	E_s	E_D	$E_{\text{kor.}}$	pH	$R_1 = 0, \quad R_2 = 3,232.$ $K_c \cdot 10^4$		pK_c	f_A/f_{HA}
						tal.	szám.	tal.	szám.
0,5	+247,1	-0,9	-2,4	+245,6	3,464	4,74	—	3,324	—
1,0	256,9	1,6	4,0	254,5	3,314	5,89	5,86	3,230	3,232
2,0	270,9	3,9	6,4	268,4	3,079	5,78	5,86	3,238	3,232
3,0	285,0	6,6	8,1	283,5	2,823	6,01	5,86	3,221	3,232
4,0	299,3	9,4	9,5	299,2	2,558	5,77	5,86	2,239	3,223

6. sz. táblázat.

A hangyasav disszociációs állandója KNO_3 oldatokban.

c	E	E_s	E_D	$E_{\text{kor.}}$	pH	$R_1 = 0,134, \quad R_2 = 3,395.$ $K_c \cdot 10^4$		pK_c	f_A/f_{HA}
						tal.	szám.	tal.	szám.
0,5	+234,4	-2,3	+0,6	+237,3	3,604	3,21	—	3,493	—
0,75	233,6	3,2	0,7	237,5	3,601	3,07	—	3,513	—
1,0	232,3	4,4	0,7	237,4	3,603	2,90	2,96	3,538	3,529
1,5	230,2	6,2	0,7	237,3	3,604	2,55	2,53	3,594	3,596
2,0	228,1	8,0	0,7	236,8	3,613	2,20	2,17	3,658	3,663
3,0	222,7	11,7	0,8	235,2	3,640	1,61	1,60	3,794	3,797

7. sz. táblázat.

 A hangyasav disszociációs állandója NaNO_3 oldatokban.

c	E	E_s	E_D	$E_{\text{kor.}}$	pH	$R_1 = 0,120, \quad R_2 = 3,345.$ $K_c \cdot 10^4$		tal.	szám.	tal.	pK_c	szám.	f_A/f_{HA}
0,5	+238,7	-3,0	-0,7	+241,0	3,542	3,32	—	3,479	—	3,479	—	—	0,556
1,0	240,1	5,0	1,5	243,6	3,498	3,45	3,43	3,462	3,465	3,462	3,465	3,465	0,502
2,0	240,1	9,2	2,5	246,8	3,444	2,57	2,60	3,590	3,585	3,590	3,585	3,585	0,448
3,0	239,3	13,3	3,2	249,4	3,400	1,92	1,97	3,716	3,705	3,716	3,705	3,705	0,409
4,0	239,9	17,5	3,8	253,6	3,329	1,55	1,50	3,811	3,825	3,811	3,825	3,825	0,373

8. sz. táblázat.

 A hangyasav disszociációs állandója $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ oldatokban.

c	E	E_s	E_D	$E_{\text{kor.}}$	pH	$R_1 = -0,0110, \quad R_2 = 3,303.$ $K_c \cdot 10^4$		tal.	szám.	tal.	pK_c	szám.	f_A/f_{HA}
0,5	+245,7	-2,9	-1,9	+264,7	3,447	4,52	—	3,345	—	3,345	—	—	0,430
1,0	252,1	5,9	3,3	254,7	3,312	5,09	5,10	3,294	3,292	3,294	3,292	3,292	0,308
2,0	261,0	10,5	5,3	266,2	3,117	5,27	5,24	3,278	3,281	3,278	3,281	3,281	0,157
3,0	269,2	14,9	6,7	277,4	2,928	5,37	5,37	3,270	3,270	3,270	3,270	3,270	0,127
4,0	276,7	19,2	7,8	288,1	2,747	5,48	5,51	3,261	3,259	3,261	3,259	3,259	0,0813

9. sz. táblázat.

 A hangyasav disszociációs állandója $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ oldatokban.

c	E	E_s	E_D	$E_{\text{kor.}}$	pH	$R_1 = -0,0413, \quad R_2 = 3,282.$ $K_c \cdot 10^4$		tal.	szám.	tal.	pK_c	szám.	f_A/f_{HA}
0,5	+248,0	-2,4	-1,8	+248,6	3,413	4,97	—	3,304	—	3,304	—	—	0,392
1,0	254,8	4,8	3,5	256,1	3,287	5,74	5,74	3,244	3,241	3,244	3,241	3,241	0,286
2,0	266,3	9,6	5,7	270,2	3,048	6,32	6,32	3,199	3,199	3,199	3,199	3,199	0,163
3,0	278,3	14,4	7,3	285,4	2,791	7,37	6,95	3,132	3,158	3,132	3,158	3,158	0,0931
4,0	287,3	19,2	8,5	298,0	2,579	7,59	7,64	3,120	3,117	3,120	3,117	3,117	0,0531

10. sz. táblázat.

A hangyasav disszociációs állandója K_2SO_4 oldatokban.

c	E	E_s	E_D	$E_{korr.}$	pH	$K_c \cdot 10^4$ tal.	pK_c tal.	f_A/f_{HA}
0,25	+228,7	+1,0	+1,7	+229,4	3,738	8,19	3,087	0,760
0,5	227,2	1,3	2,3	228,2	3,758	10,52	2,793	0,685
1,0	223,6	1,9	3,3	225,0	3,812	13,06	2,652	0,681

11. sz. táblázat.

A hangyasav disszociációs állandója Na_2SO_4 oldatokban.

$$R_1 = -0,475, \quad R_2 = 2,673,$$

c	E	E_s	E_D	$E_{korr.}$	pH	$K_c \cdot 10^4$		pK_c		f_A/f_{HA}
						tal.	szám.	tal.	szám.	
0,5	+230,4	+1,2	+1,1	+230,3	3,723	15,49	—	2,810	—	0,625
1,0	230,6	1,8	1,4	230,2	3,724	23,71	23,71	2,625	2,625	0,543
2,0	230,8	3,2	1,8	229,4	3,738	26,37	26,42	2,579	2,578	0,538
3,0	231,1	4,5	2,2	228,8	3,748	29,52	29,51	2,530	2,530	0,527

12. sz. táblázat.

Az ecetsav disszociációs állandója KCl oldatokban.

$$R'_1 = 0,093, \quad R'_2 = 4,349.$$

c	E	E_s	E_D	$E_{korr.}$	pH	$K_c \cdot 10^5$		pK_c		f_A/f_{HA}
						tal.	szám.	tal.	szám.	
0,5	+177,7	-1,0	+0,4	+179,1	4,587	3,13	—	4,504	—	0,667
1,0	176,9	2,0	0,3	179,2	4,588	2,82	2,92	4,549	4,535	0,646
2,0	172,6	4,0	0,2	176,8	4,627	1,96	1,90	4,707	4,721	0,753
3,0	168,3	6,0	0,1	174,4	4,668	1,28	1,24	4,891	4,907	0,837
4,0	161,8	8,0	0,0	169,8	4,745	0,776	0,807	5,110	5,093	0,927

13. sz. táblázat.

Az ecetsav disszociációs állandója NaCl oldatokban.

$$R'_1 = 0,096, \quad R'_2 = 4,270.$$

c	E	E_s	E_D	$E_{\text{korr.}}$	pH	$K_c \cdot 10^5$		pK _c	f _A /f _{HA}
						tal.	szám.	tal.	szám.
0,5	+181,9	—1,1	—1,0	+182,0	4,538	3,21	—	4,493	—
1,0	183,9	2,2	1,9	184,2	4,502	3,16	3,45	4,500	4,462
2,0	185,3	5,1	3,0	187,4	4,448	2,22	2,22	4,653	4,654
3,0	184,8	7,7	3,9	188,6	4,427	1,45	1,43	4,839	4,846
4,0	183,5	10,4	4,7	189,2	4,417	0,922	0,916	5,035	5,038
5,0	181,1	13,3	5,3	189,1	4,419	0,571	0,589	5,243	5,230

14. sz. táblázat.

Az ecetsav disszociációs állandója BaCl₂ oldatokban.

$$R'_1 = 0,032, \quad R'_2 = 4,315.$$

c	E	E_s	E_D	$E_{\text{korr.}}$	pH	$K_c \cdot 10^5$		pK _c	f _A /f _{HA}
						tal.	szám.	tal.	szám.
0,5	+186,7	—0,9	—2,0	+185,6	4,478	4,08	—	4,389	—
1,0	191,7	2,1	3,5	190,3	4,398	4,19	4,18	4,378	4,379
2,0	198,1	4,9	5,5	197,5	4,277	4,64	3,61	4,439	4,443
3,0	202,9	7,8	6,7	204,0	4,167	3,07	3,11	4,513	4,507

15. sz. táblázat.

Az ecetsav disszociációs állandója CaCl₂ oldatokban.

$$R'_1 = 0,024, \quad R'_2 = 4,124.$$

c	E	E_s	E_D	$E_{\text{korr.}}$	pH	$K_c \cdot 10^5$		pK _c	f _A /f _{HA}
						tal.	szám.	tal.	szám.
0,5	+194,8	—0,7	—2,1	+193,4	4,346	5,33	—	4,273	—
1,0	202,6	1,6	3,7	200,5	4,226	6,17	—	4,210	—
2,0	214,1	3,9	5,8	212,2	4,029	6,07	6,03	4,217	6,026
3,0	223,2	6,7	7,4	222,5	3,854	5,47	5,39	4,262	5,395
4,0	232,2	10,1	8,6	233,7	3,665	4,72	4,83	4,326	4,831

16. sz. táblázat.

Az ecetsav disszociációs állandója MgCl_2 oldatokban.

$$R'_1 = 0,027, \quad R'_2 = 4,140.$$

c	E	E_s	E_D	$E_{\text{korr.}}$	pH	$K_c \cdot 10^5$		tal.	PK _c	szám.	f_A/f_{HA}
						tal.	szám.				
0,5	+194,0	-0,9	-2,4	+192,5	4,361	5,15	—	4,288	—	—	0,396
1,0	203,9	1,6	4,0	201,5	4,209	6,27	6,40	4,203	4,194	—	0,258
2,0	216,3	3,9	6,4	213,8	4,001	5,79	5,65	4,237	4,248	—	0,175
3,0	226,5	6,6	8,1	225,0	3,813	5,09	4,99	4,293	4,302	—	0,114
4,0	237,1	9,4	9,5	237,0	3,609	4,28	4,41	4,369	4,356	—	0,0682

17. sz. táblázat.

Az ecetsav disszociációs állandója KNO_3 oldatokban.

$$R'_1 = 0,070, \quad R'_2 = 4,411.$$

c	E	E_s	E_D	$E_{\text{korr.}}$	pH	$K_c \cdot 10^5$		tal.	PK _c	szám.	f_A/f_{HA}
						tal.	szám.				
0,5	+176,4	-2,3	+0,7	+179,4	4,583	3,02	—	4,520	—	—	0,646
1,0	174,2	4,4	0,7	179,3	4,584	2,74	2,81	4,562	4,551	—	0,649
1,5	171,9	6,2	0,7	178,8	4,593	2,39	2,39	4,621	4,621	—	0,693
2,0	168,8	8,0	0,8	177,6	4,613	2,04	2,04	4,691	4,691	—	0,710
3,0	163,0	11,7	0,8	175,5	4,648	1,49	1,48	4,828	4,831	—	0,778

18. sz. táblázat.

Az ecetsav disszociációs állandója NaNO_3 oldatokban.

$$R'_1 = 0,068, \quad R'_2 = 4,369.$$

c	E	E_s	E_D	$E_{\text{korr.}}$	pH	$K_c \cdot 10^5$		tal.	PK _c	szám.	f_A/f_{HA}
						tal.	szám.				
0,5	+181,6	-3,0	-0,7	+183,9	4,507	3,22	—	4,492	—	—	0,555
1,0	181,1	5,0	1,5	184,6	4,494	3,10	3,13	4,508	4,505	—	0,533
2,0	180,7	9,2	2,6	187,3	4,449	2,32	2,29	4,634	4,641	—	0,493
3,0	178,0	13,3	3,2	188,1	4,436	1,65	1,67	4,781	4,777	—	0,468
4,0	176,2	17,5	3,8	189,9	4,406	1,22	1,22	4,912	4,913	—	0,443

19. sz. táblázat.

Az ecetsav disszociációs állandója $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ oldatokban.

$$R'_1 = 0,014, \quad R'_2 = 4,356.$$

c	E	E_s	E_D	$E_{\text{kor.}}$	pH	$K_c \cdot 10^5$		pK_c		f_A/f_{HA}
						tal.	szám.	tal.	szám.	
0,5	+187,9	-2,9	-1,9	+188,9	4,423	4,10	4,27	4,388	4,370	0,442
1,0	192,9	5,9	3,3	195,5	4,311	3,98	4,13	4,401	4,384	0,368
2,0	200,2	10,5	5,3	205,4	4,142	4,20	3,87	4,377	4,412	0,259
3,0	205,2	14,9	6,7	213,7	4,003	3,81	3,63	4,420	4,440	0,182
4,0	209,2	19,2	7,8	220,6	3,887	3,26	3,40	4,486	4,468	0,127

20. sz. táblázat.

Az ecetsav disszociációs állandója $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ oldatokban.

$$R'_1 = 0,012, \quad R'_2 = 4,211.$$

c	E	E_s	E_D	$E_{\text{kor.}}$	pH	$K_c \cdot 10^5$		pK_c		f_A/f_{HA}
						tal.	szám.	tal.	szám.	
0,5	+194,0	-2,4	-2,1	+194,3	4,330	5,14	—	4,290	—	0,367
1,0	200,3	4,8	3,5	201,6	4,208	5,72	5,82	4,243	4,235	0,273
2,0	209,2	9,6	5,9	212,9	4,016	5,59	5,51	4,253	4,259	0,181
3,0	216,0	14,4	7,3	223,1	3,844	5,22	5,21	4,283	4,283	0,120
4,0	223,2	19,2	8,7	233,7	3,665	4,95	4,93	4,306	4,307	0,0796

21. sz. táblázat.

Az ecetsav disszociációs állandója K_2SO_4 oldatokban.

c	E	E_s	E_D	$E_{\text{kor.}}$	pH	$K_c \cdot 10^5$ tal.	pK_c tal.	f_A/f_{HA}
0,25	+176,7	+1,0	+1,7	+177,4	4,617	8,53	4,069	0,706
0,5	177,9	1,3	2,4	179,0	4,590	15,99	3,797	0,655
1,0	178,1	1,9	3,3	179,5	4,581	23,24	3,634	0,632

22. sz. táblázat.

Az ecetsav disszociációs állandója Na ₂ SO ₄ oldatokban.								
c	E	E _s	E _D	E _{kor.}	pH	K _c · 10 ⁵ tal.	pK _c tal.	f _A /f _{HA}
0,5	+182,7	+1,2	+1,1	+182,6	4,529	16,51	3,782	0,567
1,0	185,6	1,8	1,4	185,2	4,484	24,77	3,606	0,502
1,5	187,1	2,5	1,6	186,2	4,468	27,16	3,566	0,483
2,0	188,6	3,2	1,8	187,2	4,451	29,71	3,527	0,463
3,0	186,4	4,5	2,2	184,1	4,504	28,76	3,541	0,524

23. sz. táblázat.

Az ecetsav disszociációs állandója MgSO_4 oldatokban.								
c	E	E_s	E_D	$E_{\text{kor.}}$	pH	$K_c \cdot 10^5$ tal.	pK_c tal.	f_A/f_{HA}
1,0	+193,9	+1,9	-0,8	+191,2	4,383	19,82	3,703	0,404
2,0	205,1	2,5	1,5	201,1	4,216	29,63	3,528	0,270
3,0	213,5	3,1	1,9	208,5	4,091	35,67	3,448	0,200

molekula aktivitási tényezőjének viszonyát is kiszámíthatjuk. Ily értékeket tüntettem fel a 12–23. számú táblázatok utolsó oszlopában.

A 8. alatti összefüggés érvénye az ecetsavra nézve is fennáll, azaz amely neutrális sóknál p_{f_H} és pK_c lineáris függvénye a sókoncentrációnak, $p(f_A/f_{HA})$ is lineáris függvénye annak.

Dolgozatomat a M. Kir. Ferenc József Tudományegyetem II. sz. Vegytani Intézetében készítettem.

Ezúton is hálás köszönetem fejezem ki az intézet igazgatójának, Dr. Kiss Árpád egyet. ny. r. tanár úrnak, hogy figyelmem e tárgykörre felhívta, útbaigazító tanácsaival és állandó szíves érdeklődésével munkám előrehaladását lehetővé tette.

Über den Dissoziationskonstante der Ameisensäure und Essigsäure in konzentrierten Neutralsalzlösungen.

Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität, Szeged.
Vorstand: Dr. A. v. Kiss.

Es wurde die K_c -Konstante der Ameisen- bzw. Essigsäure-Dissoziation in wässrigen KCl , NaCl , BaCl_2 , CaCl_2 , MgCl_2 , KNO_3 , NaNO_3 , $\text{Ca(NO}_3)_2$, $\text{Mg(NO}_3)_2$, K_2SO_4 , Na_2SO_4 und MgSO_4 Lösungen bei 0,5–4,0 normal Salzkonzentrationen bei 25°C potentiometrisch bestimmt.

Es wird gezeigt, dass die pK_c Werte von 1. n. Salzkonzentration an sich linear mit der äquivalenten Salzkonzentration ändern.

Es werden die Quotienten f_A/f_{HA} berechnet, und es wird gezeigt, dass die Logarithmen dieser Quotienten von 1. n. Salzkonzentration anfangen sich linear mit der äquivalenten Salzkonzentration ändern.

A. Urmánczy.

Új eljárás vízben oldható egyszerű kénsavas sók szulfát-tartalmának meghatározására.

Dr. Sümegi László-tól.

Érk. 1933. X. 19.

Alábbiakban egy újabb eljárást ismertetek, melyet kénsavas sók szulfát-tartalmának meghatározására dolgoztam ki. Módszerem a hosszadalmas súlyszerinti meghatározással szemben jelentékeny idő-megtakarítást jelent. Az eljárás egyszerűsége folytán különösen előnyös üzemi laboratoriumokban vagy sorozatos elemzések esetében.

Az eljáráshoz következő oldatok szükségesek:

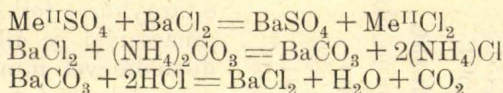
1. Kb. 10 %-os báriumklorid-oldat, melynek összetételét előzőleg pontosan meg kell határozni. Ebből az oldatból egyszerre nagyobb mennyiséget is készíthetünk, mert tartósságát a hosszabb ideig tartó állás egyáltalán nem veszélyezteti.

2. n/1 HCl.

3. n/1 NaOH.

4. Kb. 20 %-os $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -oldat.

Az eljárás lényegét következő reakció-egyenletek érzékeltetik:



A meghatározás kiviteli módja: A vizsgálandó kénsavas só vizes oldatához pontosan lemért mennyiségű BaCl_2 -oldatot adunk kis feleslegben. Ezután anélkül, hogy a képződött BaSO_4 -ot leszűr-nénk, a feleslegben maradt báriumot, ammoniumkarbonáttal lecsapjuk. A csapadékokat leszűrjük, jól kiforralt, szénsav-mentes destillált vízzel mindaddig mossuk, míg a szűrlet közömbösnek nem mutatkozik. Ezután a szűrőpapírt csapadéktól egy Philips-féle pohárba dobjuk, 50–60 cm³ deszt. vizet öntünk rá, majd csekély feleslegben ismert mennyiségű n/1 HCl-at adunk hozzá, rövid ideig forraljuk, hogy a báriumkarbonátot tökéletesen kioldjuk, majd kihűlés után n/1 NaOH-al titráljuk.

A BaCl_2 -felesleget tehát, melyet BaCO_3 -alakjában választottunk le, titrálással határozzuk meg. Ha ezen BaCl_2 mennyiséget az összesen felhasznált BaCl_2 mennyiségéből levonjuk, megkapjuk a szulfátgyök által elfogyasztott BaCl_2 mennyiségét. Az esetben, ha a vizsgálandó anyag netán szabad kénsavat is tartalmazna, ennek mennyiségét előzetesen titrálással külön meg kell határozni és az ezáltal elfogyasztott BaCl_2 -mennyiségét természetesen le kell vonni.

Pl. 0.4936 g lemért anyagból leválasztott BaSO_4 ill. BaCO_3 csapadék titrálásakor elfogyott 1.36 cm³ n/1 HCl. Számításba véve azt, hogy az anyagban 0.47 % szabad kénsav van, ezzel a módszerrel 99.05 % $(\text{H}_4\text{N})_2\text{SO}_4$ tartalom adódott ki.

Ezzel szemben az NH_3 ledestillálása útján megállapított $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -tartalom 99.18 %-nak találtatott. Az új módszerrel kapott eredmény tehát teljesen kielégítő.

Eine neue Methode zur Bestimmung des Sulfatgehaltes wasserlöslicher, einfacher schwefelsaurer Salze.

Das beschriebene Verfahren gestattet es, den Sulfat-Rest statt der bisher gebräuchlichen gravimetrischen Methode massanalytisch zu bestimmen.

Die wässrige Lösung des zu untersuchenden Salzes wird mit einer BaCl_2 -Lösung von genau bekanntem BaCl_2 -Gehalte in geringem Überschuss versetzt. Das vom Sulfat-Rest nicht verbrauchte BaCl_2 wird nun mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ als BaCO_3 gefällt, dieses in überschüssiger $n/1$ HCl gelöst und der Überschuss an $n/1$ HCl mit $n/1$ NaOH zurücktitriert.

Nach Abzug des derart bestimmten überschüssigen BaCl_2 von der zugefügten Gesamtmenge erhält man das vom Sulfat-Rest verbrauchte BaCl_2 . Hieraus lässt sich der Sulfatgehalt in einfacher Weise rechnerisch ermitteln.

Egy új önműködő bürettáról.¹

Bicskei József és Bicskei Béla-tól.

Érk. 1933. XI. 7.

Az általunk tervezett és a mellékelt ábrán feltüntetett önműködő büretta² három lényeges alkatrésze: a bürettacső (a), a töltőkörte (b), és a töltőcső (c). E három alkatrész merev forrasztással kapcsolódik egymáshoz olyanformán, hogy az egymástól mintegy 5–10 cm-nyi távolságban levő és függőleges helyzetű bürettacső és az ugyanilyen helyzetű, csak felső végén mintegy 45 foknyira elhajló töltőcső a töltőkörte közvetítésével jutnak egymással merev kapcsolatba. E merev kapcsolat erősítésére és ezáltal a törékenység csökkentésére szolgál még a büretta alsó, osztályzatalatti részéhez odaforrasztott üvegrúd, (d), mely egyúttal a bürettacsap mozgásakor fellépő nyomást is átveszi.

A zománchátú bürettacső felső, mintegy 1 cm-nyire a töltőkörtébe eső része kissé kónikus és külső széle élesre csiszolt, majd kissé leömlesztett, mint a Winkler-féle bürettáé³: sík folyadékfelületnek állandóan egyformán való képződhetése céljából.

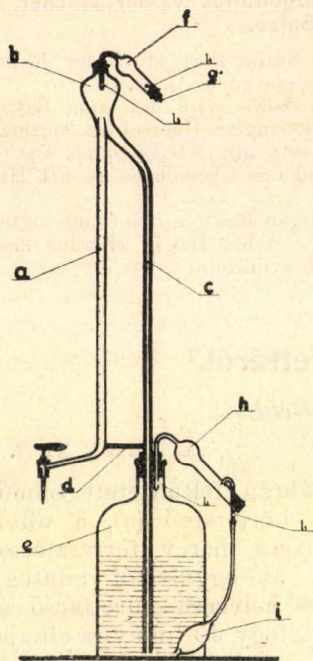
A töltőkörte tölcser alakú és a merev kapcsolat közvetítésén kívül a folyadéknak a bürettacső és a töltőcső közötti közvetítését is végzi. A benne létesített nívóemelkedés, illetőleg süllyedés révén teszi lehetővé a bürettának a megtöltését, vagy a folyadékfeleslegnek a folyadéküvegbe (e) való visszajutását.

A töltőcső vastagfalú erős üvegcső, mely erősségénél és súlyánál fogva is támaszul szolgálhat az eszköz másik két lényeges alkatrészének. E mellett a bürettacsőnek folyadékkal való táplálását végzi és állványt is pótol, mert dugó közvetítésével önmagát és így az egész készüléket a folyadéküveghez rögzíti. A folyadéküvegből a folyadéknak a töltőcsővön át a töltőkörtébe való juttatását sűrített levegő eszközli, mely a légsűrítő labdának (i) összenyomása alkalmával a nagyobb klórkalciumos csővön (h) keresztül ennek nagyobb nyílásán (l₂) nyomul a folyadéküveg levegőterébe. A sűrített levegő

¹ A chemiai szakosztálynak 1933. évi október hó 31-én tartott ülésén ismertette Bicskei József.

² Gyártja: Pascal, Budapest.

³ Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.-u. Genussm. 49, 279 (1925).



kis része azonban állandóan kiáramlik a kisebb nyíláson (l_1) keresztül, melynek nagysága a légsűrítőlabda működésének beszüntetése után apréselt levegő nyomásának és ennek megfelelően a folyadék szintjének egyenletes csökkenését lehetővé teszi és megszabja.

A töltőkörte felső része kisebb klórkalciumos csövet (f) visel, mely egyfuratú és kis csővel (g) ellátott dugóval végződik.

Ha a folyadéküveg kiürül, a mérőoldatot a töltőkörtére helyezett kis tölcseren át pótolhatjuk anélkül, hogy az üveg dugóját eltávolítani kényszerülnénk.

Amennyiben a mérőoldat természetesen megkívánja, mindkét klórkalciumos csövet klórkalciummal, nátronmésszel, vagy egyéb alkalmas anyaggal töltjük meg. Ha azonban a mérőoldat különleges védelmet nem igényel, úgy a klórkalciumos csöveket üresen hagyjuk, esetleg a folyadék felé eső részükön kevés vattát alkalmazunk, hogy a levegőben lebegő szilárd alkatrészeknek a folyadékba való jutását meggátoljuk.

Nem használás esetén a klórkalciumos csöveket olyan állásba hozhatjuk, hogy a folyadék felé eső végükön levő nyílást (l_2 és l_3) a dugó zárja. Ha az l_1 és l_4 nyílást is fedjük — a gummicső és dugó helyzetének változtatásával, — úgy ezzel a klórkalciumos csöveket is elzártuk.

Erre az önműködő bürettára, mely természetesen adagolásra is alkalmas, a m. kir. Szabadalmi Bíróság 1932. nov. 28. elsőbbségi dátummal B—12195. szám alatt szabadalmat adott.

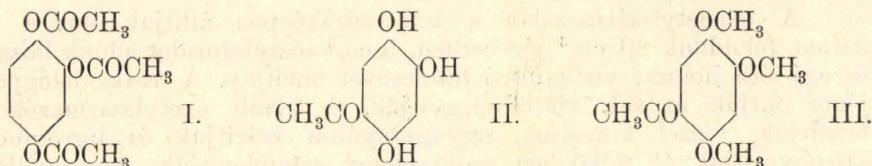
Az acetooxyhidrochinon szintézise.¹

Mauthner Nándor-tól.

Érk. XI. 2.

Előző értekezésemben ismertetett, a polyoxyphenoloknál fellépő acylgyökök vándorlásának tanulmányozása indított arra, hogy e reakció lefolyását a triacetyloxyhidrochinonnál is vizsgálat tárgyává tegyem. Ha nitrobenzolban oldott triacetyloxyhidrochinonra (I.) közönséges hőmérsékleten hosszabb ideig aluminiumklorid hat, az egyik acetylgyök a benzolmagba vándorol és acetooxyhidrochinon (II.) képződik:

¹ A Kir. Magy. Pázmány Péter tud. egyetem II. sz. kémiai intézetében készült dolgozat.



A vegyület szerkezetét azzal lehetett igazolni, hogy a vegyületet dimethylsulfattal metilálva acetotrimethyloxyhydrochinon képződött, mely azonos volt az előzőleg már *Tambor* és *Reigrodski*² által előállított vegyülettel. Ugyanezen vegyületet a *Hoesch* féle szintézis útján oxyhydrochinonból és acetonitrilből is elő lehetett állítani kis termeléssel.

Kísérleti rész.

Acetooxyhydrochinon.

20 g triacetyloxyhydrochinont 100 g vízmentes nitrobenzolban oldunk, jéggel való hűtés közben egy fél óra alatt kis részletekben 12 g porított alumíniumkloridot adagolunk hozzá és az oldatot 24 óráig közönséges hőmérsékleten állni hagyjuk. Ezután az oldatot sok jégre öntjük, tömény sósavval elegyítjük és fél óra hosszat a vízfürdőn hevítjük. A keveréket a nitrobenzol eltávolítása céljából 4 óra hosszat vízgőzzel desztilláljuk. A nitrobenzolon kívül a vízgőzökkel még egy sárga színű termék is átdesztillált (0.2 g) amely vízből átkristályosítva 182–183 C°-on olvadt. A lombikban visszamaradó részt háromszor éterrel kivonjuk, vízmentes nátriumsulfáttal szárítjuk és az oldószert ledesztilláljuk. A maradékot porcellán csészébe öntjük és éjjelen át állni hagyjuk. A kivált kristályokat agyagtányéron szárítjuk. Termelés 3.7 és 5.7 g között ingadozott. Nagyon meleg nyári napokon a termelés a legjobb volt. Ezután a terméket kétszer vízből kristályosítjuk át, miközben csontszénnel szintelenítjük. A vegyület további tisztítása céljából még kétszer jégecetből kristályosítjuk át.

3.917 mg anyag adott: 8.190 mg CO₂ és 1.720 mg H₂O-t.

A C₈H₈O₄ képlet alapján a számított értékek: C = 57.14 %, H = 4.76 %.

Kísérletileg talált értékek: C = 57.26 %, H = 4.87 %.

A vegyület világossárga tűkben kristályosodik amelyek 206–207 C°-on olvadnak. A vegyület könnyen oldódik alkoholban és meleg jégecetben. A keton igen nehezen oldódik meleg benzolban.

A vegyület további jellemzése céljából a p. nitrophenylhydrazont állítottam elő. 1 g ketont feloldunk 20 cm³ 50 %-os ecetsavban és 1 g p. nitrophenylhydrazin ecetsavas (20 cm³ 50 %-os) oldatával elegyítjük. Rövid hevítés után a hydrazon kiválik és további tisztítás céljából híg alkoholból kristályosítjuk át. A vegyület 241–242 C°-on bomlás közben olvad meg.

3.829 mg anyag adott: 0.4875 cm³ nitrogént (15 C° 715 mm).

A C₁₄H₁₃N₃O₅ képlet alapján a számított érték: N = 13.8 %.

Kísérletileg talált érték: N = 13.9 %.

² Ber. 43, 1965 (1910).

A triacetylszármazékot a következőképpen állítjuk elő: 1 g ketont feloldunk 20 cm³ jégecetben, 5 cm³ acetylkloridot adunk hozzá és egy óra hosszat visszafolyó hűtőcsővel hevítjük. A reakcióelegyet jégre öntjük és sok vízzel elegyítjük. A kivált acetylszármazékot leszűrjük, vízzel kimossuk, agyagtányéron szárítjuk és ligroinból kristályosítjuk át miközben csontszénnel szintelenítjük. A vegyület szintelen tűkben kristályosodik, melyek 106–107 C°-on olvadnak.

4.919 mg anyag adott: 10.290 mg CO₂ és 2.140 mg H₂O-t.

A keton szerkezetének megállapítása céljából dimethylszulfáttal az alábbi módon metiláljuk:

1 g ketont 30 cm³ alkoholban oldunk és 5 cm³ dimethylszulfátot adunk hozzá. A meleg oldathoz ezután egyszerre 4.5 g nátriumhidroxid 20 cm³ vízben való oldatát öntjük. Az első heves reakció után az oldatot újból felforraljuk, 5 cm³ dimethylszulfátot adunk hozzá és a fentebbi mennyiségű nátronlúgot. Ezután még egyszer ugyanannyi nátronlúgot adunk hozzá és 15 percig forrásban tartjuk. Az alkohol lepárlása után az oldatot éterrel kivonjuk, az éteres oldatot nátronlúggal átrázzuk és nátriumszulfáttal szárítjuk. Az oldószer lepárlása után visszamaradó terméket ligroinból kristályosítjuk át. Olvadáspontja (102–103 C°) és összes tulajdonságaiban azonosnak bizonyult az acetotrimethyloxyhydrochinonnal¹.

Az acetoxyhydrochinont a *Hoesch*-féle szintézis útján is elő lehetett állítani: 3 g acetonitrilt és 2.5 g oxyhydrochinont 25 cm³ éterben oldunk és 1 g megömlesztett zinkkloridot adunk hozzá. Ezután az oldatba közönséges hőmérsékleten 1 óra hosszat száraz sósavgázt vezetünk. A reakcióelegyet ezután 30–40 C°-ra hevítjük és ezen hőmérsékleten még 4 óra hosszat vezetünk be sósavgázt. Ezután hűtés közben 30 cm³ vizet adunk a reakcióelegyhez és egynéhányszor éterrel átrázzuk. A vizes oldatot még fél óra hosszat hevítjük majd kis térfogatra bepárologtatjuk. A másnapra kivált kristályokat leszűrjük előbb, kétszer vízből majd jégecetből kristályosítjuk át. Termelés 0.3 g. A vegyület és az ebből előállított p. nitrophenylhydrazon az előbbi más úton előállított termékekkel azonosak.

Die Synthese des Acetoxyhydrochinons.

Die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Wanderungen der Acylgruppe bei den Polyoxyphenolen führten mich auch zur Untersuchung der Wanderung der Acylgruppe beim Triacetyloxyhydrochinon. Lässt man Aluminiumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur auf in Nitrobenzol gelöstes Triacetyloxyhydrochinon längere Zeit einwirken so erfolgt Wanderung einer Acetylgruppe in den Kern und es entsteht Acetoxyhydrochinon. Die Konstitution der Verbindung konnte dadurch festgestellt werden dass die Verbindung durch Alkylierung mittelst Dimethylsulfat in das Acetotrimethyloxyhydrochinon von Tambor und Reigrodski übergeführt wurde. Dieselbe Verbindung konnte auch nach der *Hoesch*'schen Synthese aus Oxyhydrochinon und Acetonitril in schlechter Ausbeute erhalten werden. (Erschienen im Journal für prakt. Chemie 136, 213 [1933]).

von F. Mauthner.

¹ loc. cit.

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le a félív egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefele nyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszővegezés nélkül.**

Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen nyelvű kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendő (Budapest, I. Szent Gellért tér 4.).

A Chemia-Ásványtani Szakosztály előadó üléseit (a nyári szünidő kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvasatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki e dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendszer tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rend-**

szerint félóránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék

1901
1971 AUG

**A Kir. Magyar Természettudományi Társulat kémiai szakosztályának
1933. év április hó 25-én, május hó 30-án és október hó 31-én tartott 263.
264. és 265. ülése.**

A 263. ülés a Mezőgazdasági Szakosztállyal együttesen tartatott meg. *Zemplén Géza* elnök üdvözölte a megjelenteket és felszólítására *Kühn István* megtartotta „A poláros adszorpció törvényei és néhány talajtani alkalmazása” című előadását. Az előadást követő vitában résztvettek *Buzágh Aladár, Imre Lajos* és *Scherf Emil*.

264. ülés napján a Magyar Kémikusok Egyesületével együtt megtekintettük az Egyesült Izzólámpa és Villamossági Rt. újpesti gyártelepét. A nagyszámban megjelent érdeklődőket *Pfeifer Ignác* igazgató, nyug. műegyetemi tanár fogadta és üdvözölte az igazgatóság nevében. A nagy kiterjedésű és rendkívül érdekes telep megtekintése után az igazgatóság ebédre látta vendégül tagtársainkat, majd motorcsónakokon átkeltünk a Dunán és megtekintettük a budai parton felépült Tungsram üdülőtelepet. A Szakosztály nevében *Zemplén Géza* elnök köszönte meg *Pfeifer Ignác* igazgató úrnak az igazgatóság előzékenységét és vendégszeretetét.

A 265. ülésen *Bicskei József* ismertette és bemutatta a *Bicskei Bélával* tervezett új önműködő bürettát. Ezután *Mauthner Nándor* „Az acylgyök áthelyeződése a polyoxiphenoloknál” és „Az acetooxyhydrochinon szintézise” c. előadásokat tartotta meg. Végül a „Phtalimido származékok előállítása” c. előadásban *Weisz Rezső* ismertette *Lányi Kálmánnal* közösen végzett munkáját. *Zemplén Géza* és *Hoffmann Sándor* hozzászólása és az előadók válasza után *Zemplén Géza* elnök az ülést berekesztette.

A november havi ülés előadók híján elmaradt.